



Phosphorescence : mécanismes et nouveaux matériaux

Frédéric Clabau

► To cite this version:

Frédéric Clabau. Phosphorescence : mécanismes et nouveaux matériaux. Matériaux. Université de Nantes, 2005. Français. NNT: . tel-00471254

HAL Id: tel-00471254

<https://theses.hal.science/tel-00471254>

Submitted on 7 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2005



Phosphorescence :

Mécanismes et nouveaux matériaux

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Chimie du Solide

présentée et soutenue publiquement par

Frédéric CLABAU

le 18/03/2005

à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Jury

Président Guy OUVRARD, professeur • Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Rapporteurs Alain GARCIA, chargé de recherche • Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
Philibert IACCONI, professeur • Université de Nice Sophia-Antipolis

Examineurs Marc DRILLON, directeur de recherche • Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Stéphane JOBIC, chargé de recherche • Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes
Philippe DENIARD, chargé de recherche • Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Invités Michel POUCHARD, professeur, membre de l'Académie des Sciences • Institut de Chimie de
la Matière Condensée de Bordeaux

Thierry LE MERCIER, ingénieur de recherche • Rhodia Electronics and Catalysis, Aubervilliers

Directeur de thèse : Stéphane JOBIC

Co-directeur : Philippe DENIARD

N° ED 366-200

« Rien de grand ne se fit jamais sans enthousiasme »

R. Emerson (1870)

Remerciements

Je remercie tout d'abord MM. Serge Lefrant et Guy Ouvrard pour m'avoir accueilli dans le groupe de Chimie du Solide de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. J'ai particulièrement apprécié de travailler dans cet institut de grande renommée, où tous les moyens sont mis en œuvre pour effectuer les recherches dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens à remercier plus particulièrement M. Raymond Brec, parti trop tôt (pour moi) à la retraite, pour m'avoir accepté en thèse. Ce qui est resté pendant longtemps un cadeau empoisonné (deux longues années), s'est en fait révélé un magnifique cadeau, une expérience de vie intense, un parcours initiatique.

Viennent bien évidemment les remerciements pour mes deux directeurs de thèse, MM. Stéphane Jobic et Philippe Deniard, qui m'ont guidé tout au long du chemin. Stéphane, tu as été mon père spirituel, et s'il est vrai que je te trouve les défauts inverses des défauts que tu me trouves, tu es un homme de grande qualité, intègre et généreux. Philippe, ton flegme et tes encouragements m'ont permis de relativiser dans des moments de doute. Vous m'avez tous les deux beaucoup appris scientifiquement et humainement, et je suis heureux et fier d'avoir passé ces années avec vous.

J'exprime également une grande gratitude envers mon encadrant chez Rhodia, M. Thierry Le Mercier, qui m'a beaucoup soutenu en-dehors de l'Institut. Je suis heureux d'avoir pu te retrouver tout au long de mes études.

Je remercie chaleureusement M. Xavier Rocquefelte, qui m'a accordé le temps qu'il n'avait pas pour me former et entamer des discussions (philosophico-)scientifiques hautement intéressantes.

Je remercie très sincèrement tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, qui se sont à chaque fois révélés des scientifiques intéressants, des pédagogues patients et des personnes très agréables : MM. Alain Garcia (ICMCB, fluorescence), Philibert Iaconi et Mourad Benabdesselam (LPES, thermoluminescence), Mickaël Paris (IMN, RMN), Bruno Boizot (Polytechnique, bombardement électronique) et Serge Bouffard (CIRIL, bombardement ionique). Je remercie également M. Pierre Bonville (CEA, Mossbauër), Mme. Danièle Gonbeau (LCTPCM, XPS) et Franck Tessier (Rennes, nitruration) pour leurs expériences précieuses.

Je remercie de la même façon Mme. Françoise LARI, MM. Jean-François Berthelot, Jean-Luc Hauser, Mickaël Bretaudeau, et surtout Alain Bléteau pour leur aide technique (et morale pour Alain) si précieuse.

Je remercie tous ceux avec qui j'ai pu avoir des discussions scientifiques : MM. Olivier Chauvet, Yves Piffard, Florent Boucher, Eric Faulques, Emmanuel Fritsch, Marcel Ganne, Etienne Janod, Serge Lefrant et Philippe Molinié.

Merci également à tous ceux qui m'ont facilité la vie durant cette thèse : Mme. Didou Hulbert, Mauricette Drouin, Marthine Heukem, Marie-Pierre Guilbaud et M. Richard Baschera.

Je voudrais chaleureusement remercier Marion Benoît et Yann Carmouët, les deux stagiaires IUT que j'ai eu la chance d'encadrer au cours de la thèse, pour l'excellent travail qu'ils ont effectué et leur bonne humeur. Ils m'ont impressionné. Je remercie également Dimitri Rousseau, stagiaire DEA, et Omar, professeur syrien. Vous m'avez appris la patience.

Je tiens finalement à remercier les sociétés Pyrox (four) et Jobin Yvon (spectrofluorimètre), pour leur dévouement indéfectible, leur extrême clairvoyance et leur compétence sans faille. Cette thèse n'aurait pas été la même sans eux.

Puisque c'est le lieu, je profite de l'occasion pour dire à ces personnes qu'ils comptent pour moi et qu'il y a un peu d'eux dans cette thèse (enfin bon, n'exagérons rien quand même, ils n'ont pas écrit une traître ligne, les bougres) :

- ma famille (mon papa, ma maman, mon tonton, ma tata, le 3^{ème} cousin par alliance de la sœur de Jean-Mi...),

- mes amis d'enfance : Aurel, avec qui j'ai fait tellement de choses (dont mon initiation à la chimie : la confection désastreuse de bombes), Eric, pour les cours de philo et de bio anthologiques, Rémi, avec qui je comptais les points force et courage sur les GR, Hugo, l'homme parfait qui a le don de me remonter le moral,

- mes amis de prépa : Will, le maître qui a rendu les années de prépa légères et savoureuses, Béber, Matthieu, et YM, longtemps mes modèles (musicaux pour commencer), Angélique, pour nos discussions inachevées à Valence, Céline et Sandra, tellement gentilles,

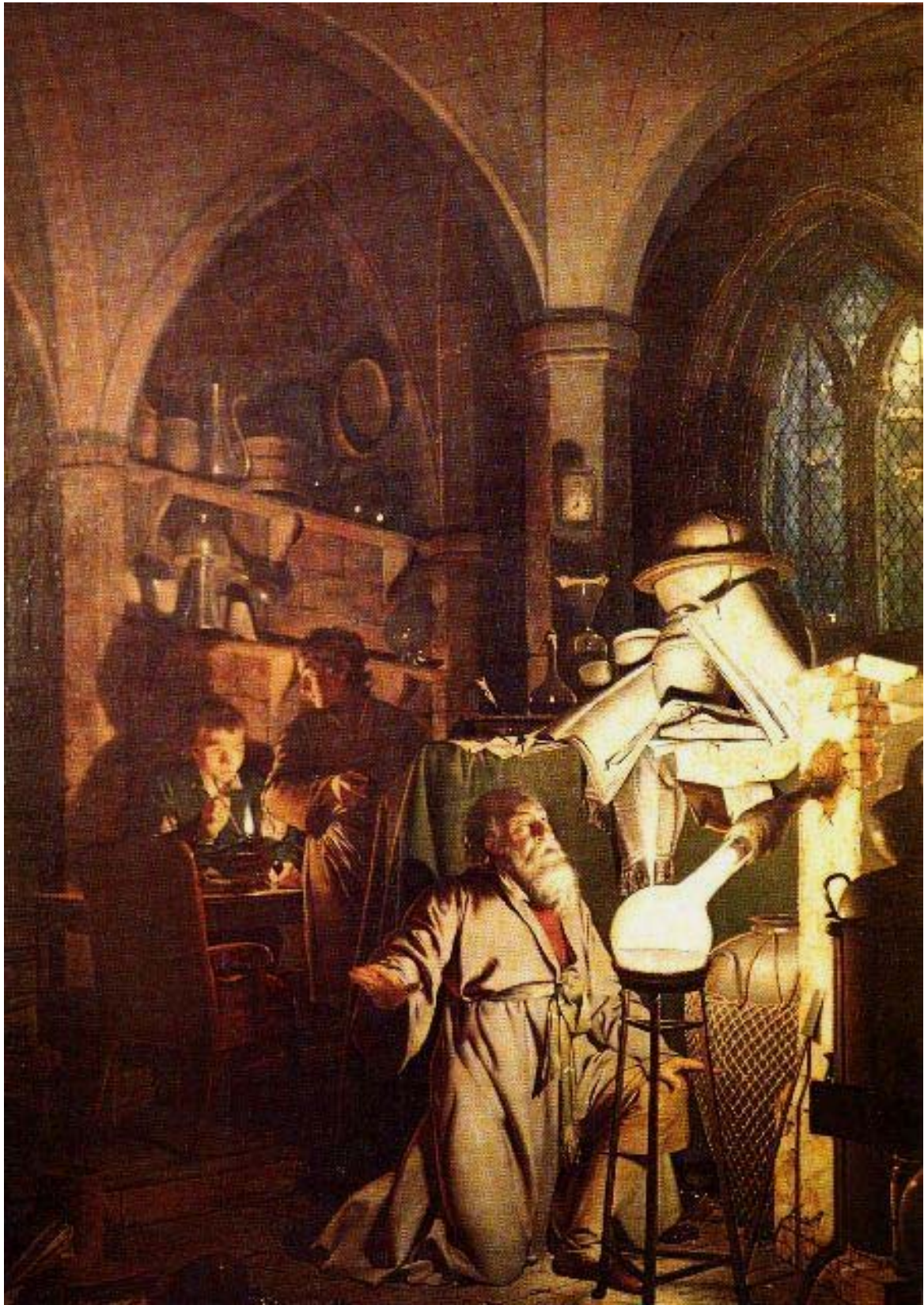
- puis : Patrice, heureusement que t'étais là à l'Ecole, Manu et Véro, vous êtes géniaux,

- mes amis de l'IMN : V1, heureusement que t'étais là au début, Rémi, mon meilleur après-midi et un match de beach entré dans les annales, V2, tu m'as éveillé et fait vivre de belles soirées, Lionel et Emilie, avec qui j'espère devenir plus proche,

- plein d'autres : Mick, Florence, Thomas, Gérald, Frantz, Mathilde, Stéphane, Marie et Ludo, Nathalie, Mathieu, Violaine, Anthony, Charlotte, Nathalie...

- Fanny, avec qui j'ai subi les conséquences du début de la thèse, malgré toutes ces si belles années.

- Annabelle, tu m'apportes énormément.



"The Discovery of Phosphorus", Joseph Wright (1771)

Sommaire

Introduction générale	10
------------------------------------	----

I – Description de l'étude

1. Rappels sur la luminescence	
1.a. Structure et transition électroniques	14
1.b. Définition de la luminescence	
Définition	16
Transitions radiatives	17
Couleur de l'émission	18
1.c. Extinction de la luminescence	19
1.d. Fluorescence et phosphorescence	21
2. Définition de la phosphorescence	
2.a. Modélisation de la phosphorescence	
Mécanisme de phosphorescence	22
Conditions à l'existence de la phosphorescence	23
Mécanisme de dépiégeage	24
2.b. Nature et profondeur des pièges	
Nature des défauts pièges	25
Notation des défauts pièges	26
Formation des défauts pièges	27
Profondeur des pièges	27
Applications des luminophores	29
2.c. Mise en équations du modèle	30
2.d. Paramètres de la phosphorescence	
Profondeur de piège	32
Température	32
Concentration en pièges	33
Temps d'excitation	34
Concentration en activateurs	35
Longueur d'onde d'émission	35
Taille des particules	35
Détermination des paramètres	36
2.e. Matériaux phosphorescents connus	36
3. Contexte de l'étude	41
4. Synthèses et mesure des propriétés optiques	
3.a. Conditions de synthèse	42
3.b. Mesure des propriétés optiques	
3.b.i. Luminescence	
Principe	44
Appareillage	45

Mesure	47
3.b.ii. Thermoluminescence	
Principe	47
Mesure	49
Interprétation des mesures	49
3.c. Méthodologie et analyse des mesures de luminescence	
3.c.i. Mesure de la luminescence	
Mesure de la fluorescence	50
Mesure de la phosphorescence	51
Interprétation des mesures de phosphorescence	52
3.c.ii Calcul de la luminance	53
Conclusions du chapitre I	56
Références	57

II – Compréhension des mécanismes de phosphorescence

1. Mécanisme de phosphorescence de $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$	
1.a. Description et intérêt des calculs de structure électronique	61
1.b. Structure et luminescence de ZnS:Cu^+	
Structure	63
Structure électronique	63
Luminescence	64
1.c. Structures électroniques de ZnS:Cu,X ($\text{X}=\text{Co,Al,Cl,V}_\text{S}$)	
Relaxation structurale	66
Structures électroniques	67
1.d. Mécanisme de phosphorescence de $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$	
Mécanisme de phosphorescence de ZnS:Cu^+	70
Rôle de Co^{2+}	71
1.e. Nouveau modèle sur l'agglomération et la stabilisation des défauts	
Nouveau modèle	72
Mécanisme de phosphorescence de $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$	74
Mécanisme de fluorescence de ZnS:Cu^+	75
2. Mécanisme de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$	
2.a. Structure et luminescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$	
Structure	77
Structure électronique	78
Défauts	79
Fluorescence	80
Phosphorescence	84
2.b. Mécanismes de phosphorescence proposés pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$	
Mécanisme de Matsuzawa <i>et al.</i>	84
Mécanisme de Aitasalo <i>et al.</i>	85

Mécanisme de Beauger	85
2.c. Mécanisme de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$	
Problèmes des mécanismes proposés	87
Nouveau mécanisme de phosphorescence	88
Origine de la conductivité	89
Origine de la phosphorescence	93
Nature des pièges	94
Profondeur des pièges	95
2.d. Rôle de Dy^{3+} et B^{3+}	
Rôle de Dy^{3+}	98
Rôle de B^{3+}	102
3. Généralisation aux mécanismes de luminescence	
2.a. Mécanismes de phosphorescence	
Généralités	103
Mécanismes de phosphorescence avec un activateur oxydable	103
Mécanismes de phosphorescence avec un activateur réductible	106
2.b. Implications en fluorescence	
Perte de fluorescence par piégeage	109
Vieillissement du luminophore	109
Conclusions du chapitre II	111
Références	113

III – Découverte de nouveaux matériaux phosphorescents

1. Description structurale de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca)	
1.a. Variétés cristallographiques de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca)	
Variétés	116
Phases basse température	117
Ordre Al/Si	118
1.b. Synthèse des phases basse température $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca)	
Synthèse	119
Diffraction des rayons X	119
Ordre Al/Si	120
1.c. Détermination de l'ordre Al/Si par RMN	121
1.d. Etude de l'ordre Al/Si par des calculs de structure électronique	124
2. Phosphorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ba,Sr,Ca)	
2.a. Fluorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$	
Défauts	126
Fluorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$	126
Fluorescence de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$	128
2.b. Mécanisme de phosphorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ba,Sr,Ca)	
Structure électronique	129
Mécanisme de phosphorescence	130

2.c. Optimisation de la phosphorescence de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$	
Co-dopant Ln^{3+}	133
Contre-cation alcalino-terreux	135
Concentrations en dopants Eu^{2+} et Pr^{3+}	138
Concentration en co-dopant B^{3+}	140
Substitutions	140
Non-stœchiométrie	141
Conditions de synthèse	142
Performances	143
3. Perspectives	
3.a. Nouveaux matériaux phosphorescents	144
3.b. Etude prédictive pour la recherche de nouveaux matériaux phosphorescents	
Centre luminescent	145
Profondeur de piège	146
Concentration en pièges	146
Taille des particules	147
Conclusions du chapitre III	149
Références	151
Conclusion générale	152
Annexes	156

Introduction générale

La phosphorescence est une émission lumineuse perdurant après l'arrêt de l'excitation (rayonnement solaire par exemple), permettant de distinguer des objets dans l'obscurité sans apport continu d'énergie. Les applications potentielles de ce phénomène sont très nombreuses, car il permet d'améliorer la sécurité et d'économiser l'énergie : signalisation routière (peintures au sol et panneaux), signalisation d'urgence, vêtements de sécurité, mais aussi enseignes publicitaires, interrupteurs, jouets ou maquillage... La phosphorescence est pourtant restée très longtemps un phénomène marginal, du fait des piètres performances du seul matériau phosphorescent connu jusqu'en 1995, $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$. Elle resta même surtout considérée comme étant un processus parasite des principales applications de la luminescence : lampes, écrans, lasers, scintillateurs... Ceci explique pourquoi peu d'ouvrages s'intéressent au phénomène, par conséquent encore très mal compris.

La phosphorescence est pourtant connue depuis le X^e siècle en Chine et au Japon ¹. Sous la dynastie Song, les écrits d'un moine font référence à un tableau montrant, selon qu'on l'observe au jour ou dans l'obscurité, une vache paître à l'extérieur ou à l'intérieur d'un enclos. L'encre visible de nuit aurait été de la poudre de coquillage (contenant du zinc et du cuivre) mêlée à de la roche volcanique écrasée (contenant du soufre). En Europe, V. Casciarolo observa au début du XVII^e siècle une lumière rouge dans l'obscurité après avoir chauffé une roche volcanique. On sait aujourd'hui que la « pierre de Bologne » était BaSO_4 , et que le produit de chauffage phosphorescent était BaS . En 1669, l'alchimiste allemand H. Brand obtint en faisant chauffer de l'urine un composé luisant dans l'obscurité. Croyant que c'était là une propriété intrinsèque de l'atome qu'il venait de mettre en évidence, il lui donna donc le nom *phosphorus*, du grec « phôs » (lumière) et « phoros » (porteur). On sait aujourd'hui que c'est en fait l'entretien de la réaction chimiluminescente d'oxydation du phosphore ($\text{P}_4 + 6 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{PO}_3$) qui induisait une luminescence prolongée, mais les noms de l'élément et du phénomène sont restés. On peut noter ici que c'est ce phénomène d'excitation continue qui est à l'origine de la luminescence des lucioles. En 1768, J. Canton obtint un matériau phosphorescent à partir de coquille d'huître et de soufre. En 1866, le chimiste français T. Sidot observa la phosphorescence d'un cristal de ZnS préparé par sublimation et contenant une faible quantité de cuivre en impureté ².

Depuis 1995 et la découverte du luminophore $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$ par la société japonaise Nemoto ³, l'intérêt porté à la phosphorescence s'est très largement accru. On dispose en effet aujourd'hui de matrices émettant pendant plusieurs heures, résistantes chimiquement et offrant une large gamme de couleurs. Les applications extérieures perdurant toute une nuit deviennent donc envisageables. De plus en plus conscients de ces nouvelles possibilités, de nombreux secteurs industriels sont demandeurs de matériaux performants.

La longue émission de phosphorescence, au contraire de l'émission de fluorescence, est due à un phénomène de piégeage des porteurs de charges (électrons et/ou trous) formés durant l'excitation, suivi de leur dépiégeage progressif. Les pièges sont des défauts de la matrice, comme des lacunes par exemple. Si ce modèle général est bien connu, les différents processus susceptibles d'exister au cours du piégeage et du dépiégeage le sont beaucoup moins. Par ailleurs, aucun des mécanismes reportés dans la littérature pour les principaux matériaux phosphorescents connus ($\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+} \dots$) n'a été réellement prouvé. Le premier objectif de la thèse a donc été la compréhension des mécanismes de phosphorescence.

Tout comme la phosphorescence a été découverte dans un premier temps en Asie, la plupart des brevets sont actuellement chinois ou japonais. Le partenaire industriel de cette thèse, Rhodia Electronics and Catalysis, désire également disposer de composés phosphorescents performants, voire plus efficaces que ceux existants. Ceci a été le second objectif de la thèse.

Si ces deux objectifs ont été menés en parallèle, il est évident qu'une meilleure compréhension des mécanismes de phosphorescence permet une recherche plus constructive de nouveaux luminophores. En fait, les travaux entrepris dans les deux directions se sont enrichis mutuellement, de telle sorte que les expériences d'optimisation ont permis de mieux appréhender le phénomène. L'important degré de compréhension finalement atteint l'a été malheureusement trop tardivement pour pouvoir être complètement retranscrit dans la synthèse de nouvelles matrices. La première conséquence est que certaines expériences décrites dans le troisième chapitre pourront apparaître inutiles au vu de ce qui aura été énoncé dans les deux premiers chapitres traitant exclusivement des mécanismes. Leur exposé permet malgré tout de confirmer la validité des modèles proposés. La seconde conséquence est que ce rapport de thèse est un guide pour la recherche de nouveaux matériaux phosphorescents.

Le premier chapitre de ce rapport a pour but d'introduire la discussion sur les mécanismes de phosphorescence, ainsi que les différentes synthèses et caractérisations optiques. Si l'état de l'art est exposé à travers le modèle général de la phosphorescence et les matériaux phosphorescents connus, une description plus complète des processus et des paramètres influant sur le phénomène est déjà proposée.

Le deuxième chapitre du rapport consiste tout d'abord en une étude des mécanismes de phosphorescence du matériau le plus ancien, $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$, et le plus performant, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$. Un nouveau modèle chimique est proposé pour rendre compte du rôle jusqu'alors incompris des co-dopants. L'aboutissement de cette étude permet une discussion des mécanismes de fluorescence des deux luminophores, ainsi qu'une rationalisation des mécanismes de phosphorescence de tous les matériaux connus. Il est à noter que la plupart des mécanismes proposés vont à l'encontre de ce qui est actuellement exposé dans la littérature, mais qu'ils autorisent enfin une compréhension globale de toutes les observations expérimentales. Par ailleurs, si le nouveau modèle

chimique nécessite encore plusieurs preuves expérimentales pour être validé, l'explication d'un grand nombre d'observations jusqu'ici incomprises tend déjà à le cautionner.

Le troisième chapitre décrit la recherche de nouveaux matériaux phosphorescents, à travers l'optimisation de la phosphorescence des luminophores $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca}$), et au travers de synthèses exploratoires. Si les mécanismes soumis dans le chapitre II sont vérifiés, de nouvelles observations sont exposées, qui permettent au final d'aboutir à une approche prédictive de la synthèse de futurs composés phosphorescents.

I – Description de l'étude

La phosphorescence est une luminescence longue, i.e. une émission lumineuse perdurant plusieurs minutes à plusieurs heures après l'arrêt de l'excitation. L'objectif de ce premier chapitre est tout d'abord d'introduire précisément les notions de luminescence, puis de phosphorescence. Si le modèle général est aujourd'hui bien connu, les différents processus pouvant s'opérer et les paramètres à l'origine du phénomène le sont moins. Leur description est cependant rendue possible grâce à une rationalisation des expériences et des réflexions engagées durant la thèse.

Les matériaux phosphorescents connus fin 2004 sont ensuite présentés, puis, les deux objectifs de la thèse sont introduits. La méconnaissance des mécanismes de phosphorescence et la volonté du partenaire industriel de disposer d'une matrice émettant pendant plusieurs heures sont en fait à l'origine de l'étude.

Les conditions de synthèse et les mesures optiques ayant permis de mener à bien les deux objectifs sont finalement exposés. Aucune rationalisation n'existant dans la littérature, la mesure de la phosphorescence est discutée.

I.1. Rappels sur la luminescence.

I.1.a. Structure et transition électroniques ⁴.

Les matériaux luminescents sont des **semi-conducteurs ou des isolants**. La bande de valence (*bv*) correspond généralement aux orbitales s et p des anions de la matrice (O, S, N, halogènes) et la bande de conduction (*bc*) aux orbitales des cations. Des niveaux d'énergie permise existent généralement dans la bande interdite (*bi*) du fait de l'existence de **défauts** ponctuels (dopants, lacunes...) ou étendus (dislocations...) dans le cristal (*Figure I.1*). La séparation spatiale entre les défauts implique une localisation des orbitales, traduite sur les schémas de structure électronique par une limitation en longueur des niveaux discrets associés aux défauts.

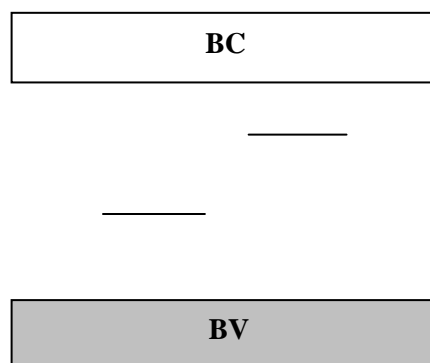


Figure I.1 : Structure électronique d'un matériau semi-conducteur ou isolant contenant des défauts.

Le passage d'électrons d'un niveau énergétique à un autre se produit lors de l'absorption d'une énergie E_{exc} égale ou légèrement supérieure à la différence énergétique entre les niveaux fondamental (g) et excité (e) (*Figure I.2*). L'électron se recombine avec le trou apparu sur g en émettant une énergie $E_{\text{ém}}$. Dans le cas de transitions entre bandes, E_{exc} peut être légèrement inférieure au gap et induire une transition excitonique (électron et trou liés au sein d'une paire). Les transitions électroniques intrasites suivent les règles de Laporte et sont permises ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$), interdites ou partiellement autorisées du fait des mélanges d'orbitales.

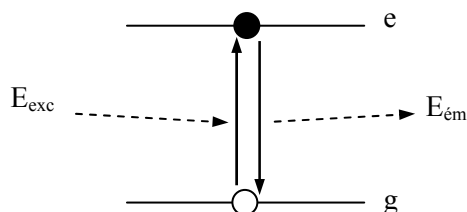


Figure I.2 : Mécanisme d'excitation et de désexcitation entre des niveaux ou des bandes d'énergie.

L'état excité se caractérise par des liaisons chimiques plus lâches et des distances interatomiques à l'équilibre R_0 plus grandes que dans l'état fondamental. Aussi, l'émission d'énergie est généralement précédée puis suivie de la relaxation des distances interatomiques R via les modes de vibration du réseau (phonons). L'énergie émise est ainsi inférieure ou égale à celle absorbée (**décalage de Stokes**). Seules les transitions f-f des lanthanides et des actinides supposent $\Delta R = R_0' - R_0 \sim 0$ du fait du caractère très interne et quasi-inerte des orbitales f.

La *figure I.3.b* présente les processus d'excitation et de désexcitation sur les courbes de configuration, décrivant l'énergie de liaison en fonction de R (et correspondant aux paraboles solutions de l'hamiltonien quantique de l'oscillateur harmonique). La probabilité de présence de l'électron est maximale à R_0 pour le niveau vibrationnel fondamental $v=0$, et sur la parabole pour les niveaux vibrationnels supérieurs (*Figure I.3.a*). Les transitions entre les états g et e sont très rapides (10^{-15} s) et impliquent donc $\Delta R = 0$. Les relaxations des distances interatomiques, plus lentes (10^{-13} s), se produisent par des transitions entre les niveaux vibrationnels vers le niveau $v=0$.

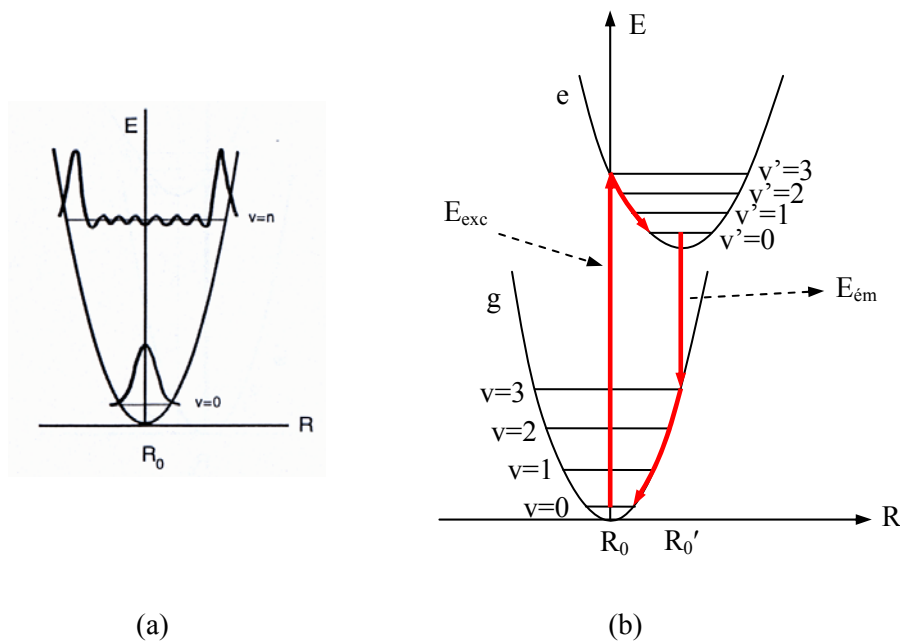


Figure I.3 : (a) *Probabilité de présence de l'électron sur les niveaux vibrationnels*⁴
et (b) *transitions électroniques représentées sur les courbes de configuration.*

Dans la plupart des cas, le retour de l'état excité à l'état fondamental s'effectue par des **processus non radiatifs (phonons)**. Cependant, il arrive que la désexcitation s'accompagne de l'émission d'un rayonnement électromagnétique.

1.b. Définition de la luminescence⁴.

Définition

On désigne par **luminescence** toute émission lumineuse, visible (380-770 nm) ou non (UV, IR...), qui résulte de la relaxation radiative d'états excités et dont l'excitation n'est pas d'origine thermique. Selon la nature de l'excitation, on parle de :

- photoluminescence (rayonnement RX, UV, visible, IR),
- cathodoluminescence (bombardement électronique),
- radioluminescence (radiations nucléaires α , β , γ),
- électroluminescence (champ électrique ou injection),
- triboluminescence (contraintes mécaniques),
- chimi- ou bioluminescence (réactions chimiques),
- sonoluminescence (ondes acoustiques)...

L'incandescence n'entre pas dans la définition de la luminescence. Par ailleurs, il faut noter que la thermoluminescence, décrite plus loin dans l'exposé, n'est qu'une stimulation thermique de la luminescence due à une des sources d'excitation pré-citées.

Transitions radiatives

Dans les matériaux semi-conducteurs ou isolants, les transitions électroniques à l'origine de la luminescence peuvent être :

- **intraconfigurationnelles** : $d \rightarrow d$ ($Mn^{2+}, Cr^{3+} \dots$) ou $4f \rightarrow 4f$ ($Eu^{3+} \dots$),
- **interconfigurationnelles** : $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ ($Eu^{2+}, Ce^{3+} \dots$), $sp \rightarrow s^2$ ($Bi^{3+}, Sb^{3+} \dots$) ou moins couramment $d^9s \rightarrow d^{10}$ (Cu^+, Ag^+),
- **transferts de charge** : $d(Ti^{4+}, V^{5+} \dots) \rightarrow \text{ligand}$, $4f(Eu^{3+} \dots) \rightarrow \text{ligand}$ ou intervalence métal \rightarrow métal (Fe^{2+}/Ti^{4+} dans le saphir...).

Les transitions intraconfigurationnelles, interdites de moment dipolaire électrique, sont peu intenses. Les transitions interconfigurationnelles et les transferts de charge donnent eux lieu à des émissions intenses, avec des décalages de Stokes importants et donc des pics larges.

La recombinaison radiative d'électrons libres de la bc avec des trous libres de la bv est exceptionnelle, et toutes ces transitions mettent en jeu des processus localisés. Les transitions intra et interconfigurationnelles s'effectuent généralement dans des ions assez éloignés entre eux pour ne pas interagir (transition $d-d$ de Cr^{3+} dans Al_2O_3) (*Figure I.4.a*). Les transferts de charge peuvent s'effectuer entre les cations et les anions de la matrice, mais au sein d'un exciton (transition $5d(W^{6+}) \rightarrow 2p(O^{2-})$ dans $CaWO_4$) (*Figure I.4.b*). Ils peuvent également se produire entre une bande et un niveau localisé (*Figures I.4.c et d*) ou entre deux niveaux discrets (transition niveau donneur $3s(Al^{3+}) \rightarrow 3d(Cu^+)$ niveau accepteur dans ZnS) (*Figure I.4.e*).

Les ions à l'origine des niveaux discrets impliqués dans le processus de luminescence sont appelés **centres luminescents ou activateurs**. Les **luminophores** se notent alors **matrice:activateur** (rubis $Al_2O_3:Cr^{3+}$).

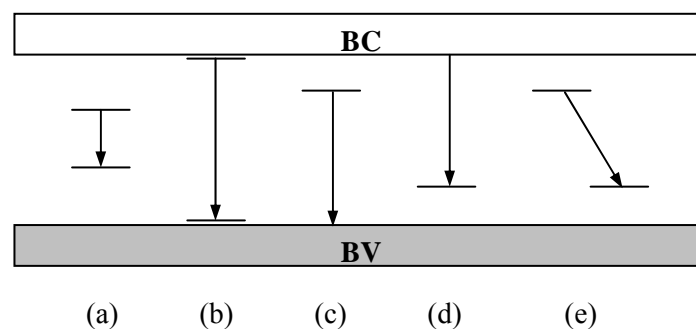


Figure I.4 : Transitions radiatives dans (a) un activateur, (b) un exciton, (c,d) entre une bande et un niveau localisé ou (e) entre deux niveaux discrets.

Couleur de l'émission

La position et la forme du spectre de l'émission lumineuse dans le domaine visible est à l'origine de la couleur perçue par l'œil. La *figure I.5* montre la couleur perçue pour un pic fin, sachant que les couleurs s'additionnent dans le cas de plusieurs pics.

La longueur d'onde de l'émission dépend évidemment de la nature de la transition et des espèces chimiques impliquées, mais aussi de l'environnement chimique des ions. Seules les transitions 4f-4f des terres rares Ln^{3+} sont très peu sensibles à l'environnement, du fait du caractère interne des orbitales 4f. Pour les transitions 4f-5d de Eu^{2+} ou Ce^{3+} , l'énergie d'émission est d'autant plus faible que l'éclatement des orbitales d est important, et donc que le champ cristallin et la covalence des liaisons activateur-ligands est grand. Ces deux paramètres augmentent avec une diminution de la taille du cation substitué et de la coordinence du site (configuration octaédrique mise à part), ainsi que lorsque les ligands forment peu de liaisons covalentes avec d'autres cations (**effet inductif**).

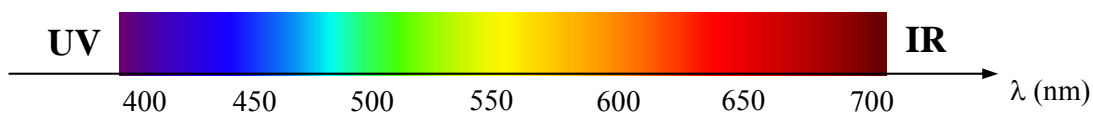


Figure I.5 : Couleur de l'émission de luminescence en fonction de la longueur d'onde.

Il faut savoir que la luminescence est un phénomène peu fréquent dans l'observation de la couleur. Dans notre environnement quotidien, la **coloration dite chimique**, où se classe la luminescence, est principalement due à l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde du spectre visible et à la réflexion des autres. La coloration dite physique est elle due à la dépendance avec la longueur d'onde des phénomènes de diffusion (bleu du ciel), de réfraction (arc-en-ciel), de diffraction (opales) ou d'interférences (film d'huile) ⁵.

On s'aperçoit que la luminescence est le seul phénomène de coloration où les photons résultants ne se trouvent pas parmi ceux incidents. Le processus étant moins efficace, l'intensité de luminescence d'une poudre sous éclairage visible est généralement plus faible que l'intensité diffusée. Les luminophores pulvérulents présentent donc deux couleurs suivant qu'ils sont observés à la lumière naturelle (*Photo I.1.a*) ou dans l'obscurité sous excitation UV (*Photo I.1.b*). La luminescence peut malgré tout s'observer sous la lumière naturelle avec des cristaux, où la réflexion est moins importante (*Photo I.1.c*).

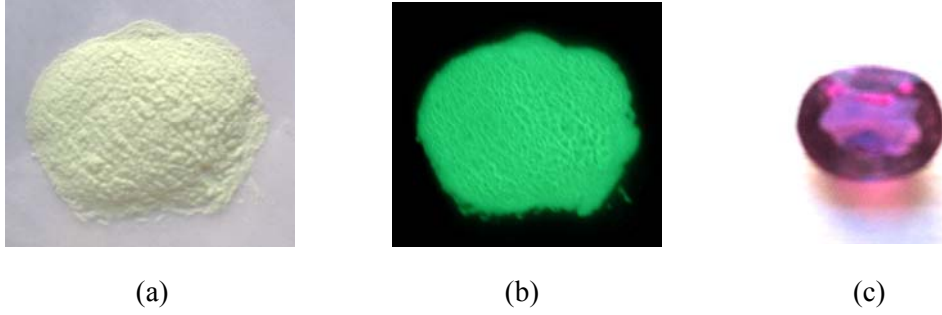


Photo I.1 : $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ pulvérulent sous (a) lumière visible ou (b) sous UV dans le noir, et (c) saphir sous lumière visible .

1.c. Extinction de la luminescence ⁴.

La probabilité d'absorption de l'énergie incidente dépend dans le cas des transitions intrasites du respect ou non des règles de Laporte. Une fois l'énergie absorbée, le rendement de la luminescence η est généralement inférieur à 100 %, du fait de la compétition entre les **transitions radiatives et non radiatives** :

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (1)$$

avec W_R et W_{NR} taux de désexcitation radiative et non radiative. Les désexcitations non radiatives, à l'origine d'une dissipation de chaleur par les modes de vibration du réseau, peuvent s'effectuer entre des niveaux localisés selon trois principaux mécanismes, représentés en rouge sur les courbes de configuration de la *figure I.6*.

Lorsque la température augmente et peuple les niveaux vibrationnels de l'état excité situés au-dessus du point de contact entre les paraboles des états e et g, les électrons peuvent passer directement sur un niveau vibrationnel de l'état fondamental (*Figure I.6.a*). Cette **extinction thermique** apparaît à d'autant plus haute température que ΔR est petit et ΔE grand (élévation du point de contact entre les deux paraboles), ainsi que lorsque le quantum de vibration du réseau $\hbar\omega$ est petit.

En fait, les transitions non radiatives peuvent exister avant la température de début d'extinction thermique, lorsque les fonctions d'onde de niveaux vibrationnels de l'état excité et de l'état fondamental se recouvrent suffisamment (*Figure I.6.b*). Cet **effet tunnel** est d'autant moins probable que ΔR est faible (éloignement des parois des paraboles, où la probabilité de présence est maximale) et $\hbar\omega$ petit.

Dans le cas des transitions 4f-4f des terres rares Ln^{3+} , $\Delta R \sim 0$ et les paraboles des états e et g ne se croisent pas. Les transitions non radiatives restent possibles par des **émissions multi-phonons**,

mettant en jeu l'émission simultanée de plusieurs phonons (*Figure I.6.c*). Ce processus existe si ΔE est inférieur à $4-5 \times \hbar\omega$. Il est donc d'autant moins probable que ΔE est grand (Eu^{3+} , Gd^{3+} et Tb^{3+} principalement) et que la liaison chimique est faible et la masse atomique forte (halogénures plutôt que oxydes par exemple).

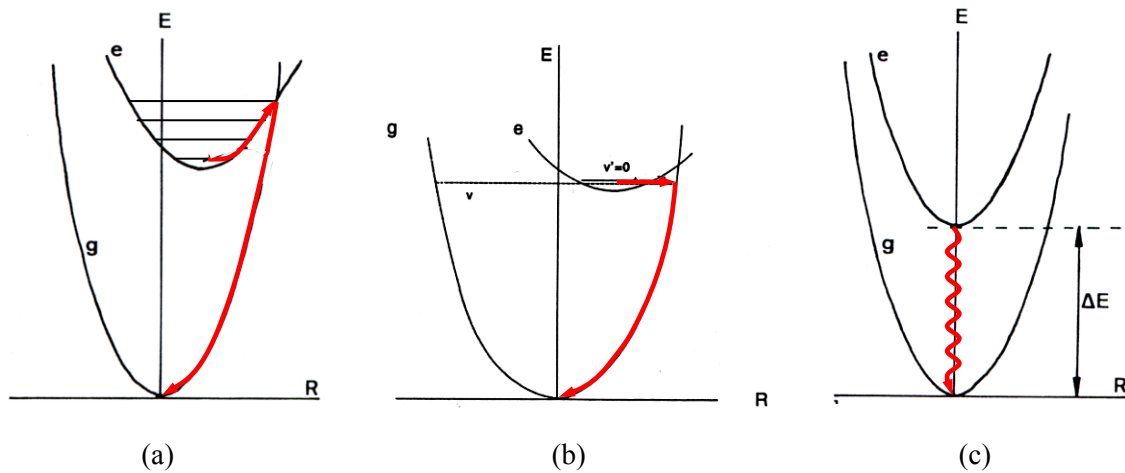


Figure I.6 : Transition non radiative par (a) extinction thermique, (b) effet tunnel ou (c) émission multi-phonons ⁴.

La transition radiative est également concurrencée par d'autres phénomènes. L'**extinction par photoionisation** apparaît lorsque le niveau excité du centre luminescent est situé dans la *bc*. L'électron excité peut se délocaliser dans la bande et se recombiner non radiativement avec un trou situé sur un autre atome.

Des **transferts d'énergie** localisés depuis le centre luminescent vers un autre type d'atome où la recombinaison est non radiative peuvent en outre se produire. Ils impliquent l'électron dans l'état excité ($\text{Ce}^{3+} + \text{V}^{5+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{V}^{4+}$ dans YVO_4) ou les photons émis.

Lorsque la concentration en centres luminescents augmente, des transferts d'énergie entre activateurs apparaissent. Si la transition finale peut être radiative sur l'activateur-même (cascade de 1400 transferts sur 230 Å pour Eu^{3+} dans $\text{EuMgB}_5\text{O}_{10}$ à 300 K) ou un autre centre luminescent (meilleure excitation de Tb^{3+} via l'absorption intense de Ce^{3+} , appelé alors **sensibilisateur**), elle est généralement non radiative sur un centre poison (*Figure I.7.a*). Cette **extinction par concentration** peut intervenir pour des concentrations de quelques % atomiques. Les transferts d'électrons nécessitent un bon recouvrement des bandes d'émission et d'excitation (condition de résonance) (*Figure I.7.b*) et une interaction entre les atomes (dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle ou échange si les orbitales se recouvrent) suffisamment importante. Dans le cas d'un fort recouvrement spectral et de transitions dipolaires autorisées, les transferts s'opèrent sur des distances d'au moins 30 Å. Dans le cas de transitions interdites, seuls les transferts par échange sont effectifs

jusqu'à 5-8 Å. Lorsque le recouvrement spectral est très important et que les transitions sont autorisées, le transfert d'énergie peut être radiatif.

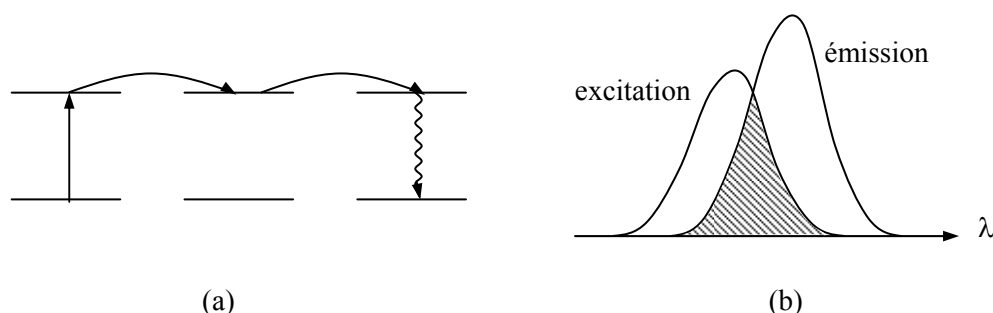


Figure I.7 : Transfert d'énergie d'un centre lumineux vers un défaut non lumineux.
Recouvrement des spectres d'émission et d'excitation.

1.d. Fluorescence et phosphorescence ⁶.

Après l'arrêt de l'excitation, l'émission de luminescence présente généralement une décroissance exponentielle :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad (2)$$

avec τ , constante de temps, et I_0 , intensité de luminescence à l'arrêt de l'excitation. Suivant la durée de cette décroissance, on distingue la **fluorescence**, pour les temps courts, de la **phosphorescence**, pour les temps longs.

Dans la plupart des domaines d'application de la luminescence (écrans, lasers...), l'émission de lumière doit être très brève et la limite est fixée à 10^{-8} s. Cette valeur très basse permet en fait de distinguer les transitions permises des transitions interdites, pour lesquelles l'électron reste plus longtemps dans l'état excité (10^{-4} - 10^{-2} s pour les transitions 4f-4f de Ln^{3+} , contre 10^{-8} s pour la transition 4f-5d de Ce^{3+}). Ainsi pour Cr^{3+} , les émissions dues aux transitions ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ et ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ sont qualifiées respectivement de phosphorescente et de fluorescente ⁴.

Les durées de luminescence qui nous intéressent ici sont au minimum de quelques minutes à température ambiante, et peuvent atteindre plusieurs heures. La distinction entre cette phosphorescence (également nommée « **afterglow** » en anglais) et la fluorescence peut alors s'étendre à deux critères autres que le temps. L'intensité et le temps de déclin de la phosphorescence dépendent tout d'abord de la température. Par ailleurs, il existe un retard pour atteindre l'intensité de luminescence maximale I_{lum} lors de l'excitation du luminophore (Figure I.8). Ces deux phénomènes, ainsi que la différence entre I_{lum} et I_0 en phosphorescence, seront expliqués dans la suite du rapport.

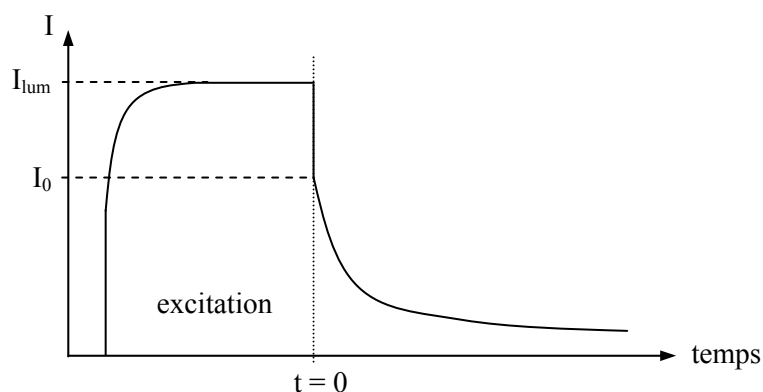


Figure I.8 : *Intensité de luminescence d'un matériau phosphorescent pendant et après l'excitation.*

Les trois différences observées entre la fluorescence et la phosphorescence telle qu'elle est discutée dans ce rapport sont en fait dues à des mécanismes de luminescence différents. Le mécanisme de la fluorescence correspond à un simple processus d'excitation-déexcitation entre un niveau fondamental et un niveau excité, comme il a été vu depuis le début du rapport (*Figure I.2*). Le mécanisme de la phosphorescence peut désormais être décrit.

2. Définition de la phosphorescence.

2.a. Modélisation de la phosphorescence ⁶.

Mécanisme de phosphorescence

Le mécanisme de la phosphorescence se distingue de celui de la fluorescence par l'existence d'un phénomène de **piégeage des électrons et/ou trous** formés lors de l'excitation du luminophore. L'énergie thermique à température ambiante permet un dépiégeage progressif des porteurs de charge piégés, et la recombinaison radiative est donc différée.

Pour exemple, le mécanisme de piégeage d'un électron via la bc est représenté en *figure I.9*. Sous l'effet d'une énergie extérieure (rayonnement solaire par exemple), un centre luminescent est excité, et l'électron est délocalisé dans la bc (*Figure I.9.a*). Au cours de sa migration dans la bande, l'électron peut se trouver à proximité d'un défaut déficitaire en électron, sur lequel il se désexcite non radiativement. Du fait de la distance séparant le piège du centre luminescent (ou plus exactement, de l'absence de recouvrement orbitalaire entre les deux défauts), la recombinaison directe avec le trou n'est pas possible. Par ailleurs, aucun trou n'existant dans la bv , la transition vers cette bande n'est pas possible. Cet état métastable (*Figure I.9.b*) se maintient donc tant qu'une énergie suffisante n'est pas fournie à l'électron pour qu'il retourne dans la bc . Dans le cas de la phosphorescence, l'énergie thermique à température ambiante kT_{amb} est nécessaire et suffisante pour permettre le retour progressif

des électrons dans la *bc* (Figure I.9.c). Après avoir migré à nouveau dans la *bc*, l'électron peut se retrouver à proximité du centre luminescent. Il se désexcite alors non radiativement sur le niveau excité de l'activateur oxydé, puis se recombine radiativement avec le trou resté sur le niveau fondamental. Durant cette étape de retour, l'électron peut également se trouver à proximité d'un autre piège et être ainsi repiégé.

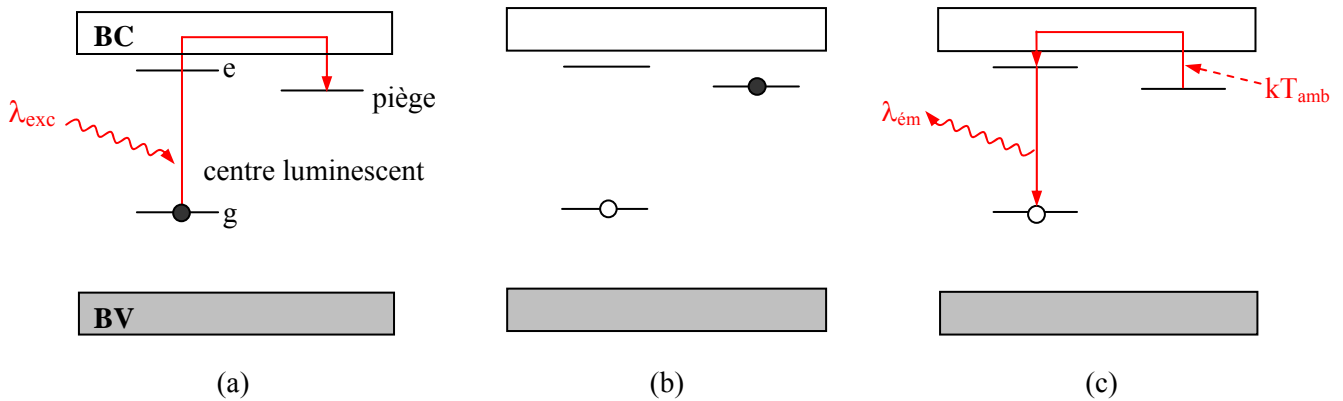


Figure I.9 : Mécanisme de phosphorescence.

Ce même mécanisme peut être représenté sur les courbes de configuration (Figure I.10).

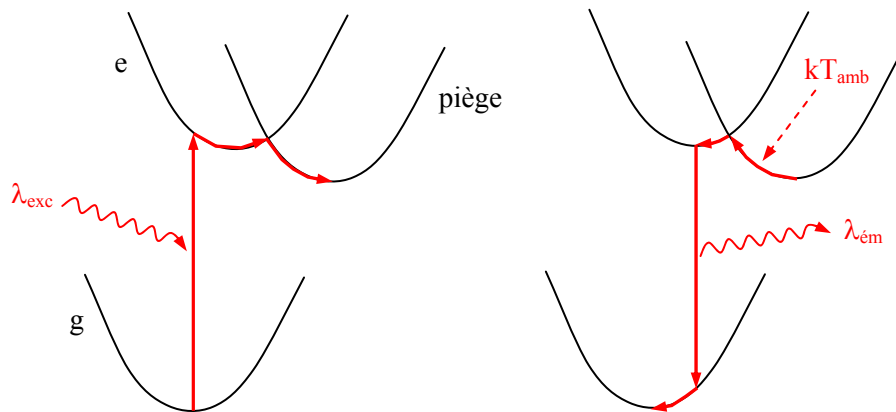


Figure I.10 : Mécanisme de phosphorescence.

Conditions à l'existence de la phosphorescence

On s'aperçoit que le phénomène de phosphorescence nécessite la présence de défauts introduisant des niveaux discrets dans la *bi* (Figure I.11). Même si la phosphorescence peut être théoriquement associée à un transfert de charge entre la *bc* et la *bv*, tous les matériaux phosphorescents connus contiennent tout d'abord un activateur (généralement Eu^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Mn^{2+}). Un défaut

supplémentaire peut éventuellement participer à l'émission quand le centre luminescent n'est pas le centre de recombinaison des charges piégées, i.e. dans le cas d'un transfert d'énergie. L'existence d'un **défaut piège** marque la distinction entre la fluorescence et la phosphorescence. Le piégeage peut s'effectuer sur des niveaux donneurs situés juste en-dessous de la bc (pièges à électrons), sur des niveaux accepteurs situés juste au-dessus de la bv (pièges à trous), ou bien sur les deux parallèlement si le gap est suffisamment petit (car il faut que l'électron situé sur le niveau excité de l'activateur et le trou sur le niveau fondamental puissent passer dans les bandes). L'énergie séparant le niveau piège de la bande est littéralement considérée comme la **profondeur du piège**, et est notée E_T . Elle correspond à l'énergie nécessaire pour libérer la charge piégée, i.e. à une énergie d'activation.

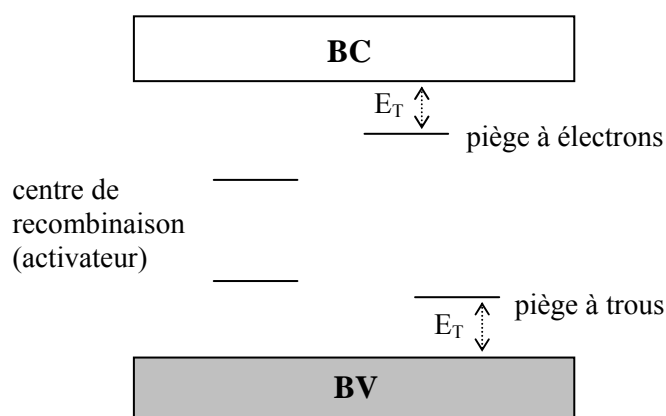


Figure I.11 : Niveaux électroniques localisés participant à la phosphorescence.

Mécanisme de dépiégeage

Le transfert des porteurs de charge entre le centre de recombinaison et le piège peut s'effectuer après migration dans les bandes, comme il a été vu, ou bien via un **processus localisé**, supposant une proximité spatiale de l'activateur et du piège qui lui est associé. Mc Keever ⁶ propose tout d'abord le transfert de l'électron d'un état excité du piège vers le niveau fondamental du centre luminescent (*Figure I.12.a*). La recombinaison directe depuis le niveau fondamental du piège vers celui de l'activateur reste impossible si les niveaux excité et fondamental du piège sont associés à des orbitales respectivement spatialement étendue et interne. Etant donnée la nature probable de la majorité des pièges (lacunes, comme il sera vu dans la suite du rapport), ce processus doit cependant être très rare.

Un processus similaire mais beaucoup plus probable peut être envisagé, avec le transfert de l'électron piégé vers un niveau excité de l'activateur (*Figure I.12.b* et *Figure I.13.a*). Les orbitales 5d étendues et 4f internes des centres luminescents Eu^{2+} ou Ce^{3+} autorisent *a priori* ce type de mécanisme. On note que le transfert peut éventuellement s'effectuer par un processus d'effet tunnel, qui reste assisté thermiquement avec la profondeur E_{Tb} (*Figure I.13.b*).

Un autre processus proposé par Mc Keever est lié à la déformation locale de la structure induite par la proximité des défauts. La déformation locale de la bc implique que l'électron promu du piège vers la bc ne peut pas se délocaliser loin du défaut et se recombine sur l'activateur proche (*Figure I.12.c*). Contrairement à ce qui est décrit, il n'existe alors pas de conductivité.

La notion de proximité entre l'activateur et le piège reste à définir. Elle dépend probablement de l'extension spatiale des orbitales mises en jeu et du processus de dépiégeage.

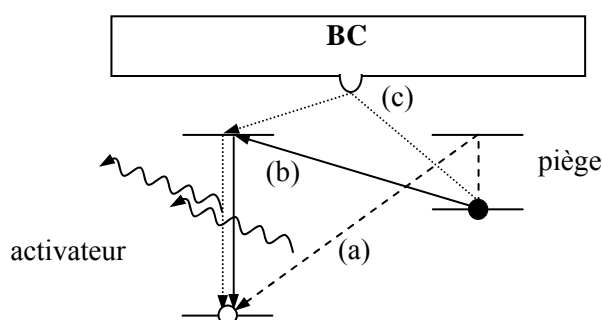


Figure I.12 : Dépiégeage localisé d'un électron (a,b) direct ou (c) via la bc .

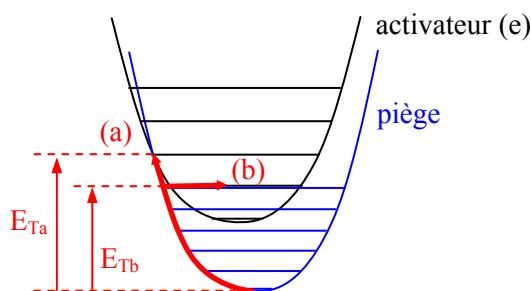


Figure I.13 : Dépiégeage d'un électron entre le niveau piège et un niveau excité de l'activateur par (b) effet tunnel ou (a) non.

2.b. Nature et profondeur des pièges.

Nature des défauts pièges ⁷

Les pièges impliqués dans le phénomène de phosphorescence peuvent être des **défauts étendus** ou **ponctuels**, intrinsèques ou extrinsèques au réseau. Les défauts étendus peuvent être des dislocations, la surface ou des joints de grain. Les défauts ponctuels intrinsèques peuvent être des lacunes, si des atomes du cristal parfait sont absents (*Figure I.14.a*), des défauts interstitiels, si des atomes apparaissent hors des sites normalement occupés (*Figure I.14.b*), ou des antisites, si des atomes occupent le site d'un autre type d'atome (*Figure I.14.c*). Les défauts ponctuels extrinsèques

peuvent être des dopants ou des impuretés, suivant qu'ils ont ou non été volontairement introduits, situés en substitution des atomes du réseau (*Figure I.14.d*) ou en position interstitielle.

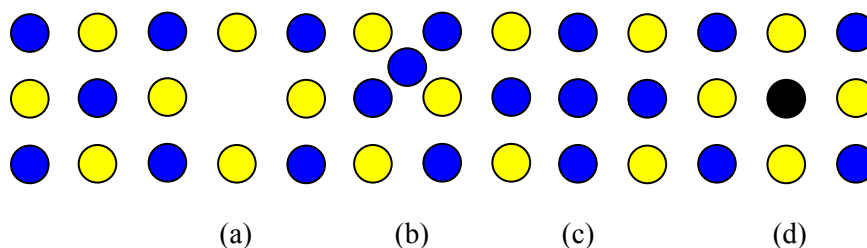


Figure I.14 : Défauts ponctuels : (a) lacune, (b) interstitiel, (c) antisite et (d) dopant en substitution.

Les niveaux localisés associés aux **lacunes** anioniques V_X sont dus aux orbitales cationiques pointant dans les lacunes et ne formant plus d'interaction antiliante. Ces niveaux se placent donc juste en-dessous de la bc (*Figure I.15*). De la même façon, les niveaux localisés associés aux lacunes cationiques, dus aux doublets non liants de l'oxygène dans un oxyde, se placent juste au-dessus de la bv . La force des liaisons existant précédemment entre l'atome absent et son environnement détermine l'amplitude de la stabilisation ou de la déstabilisation, et donc l'énergie séparant le niveau discret de la bande (soit E_T dans le cas où la lacune est un piège).

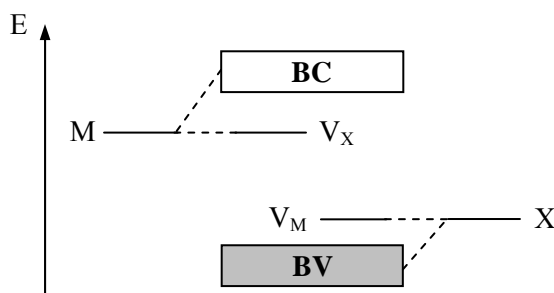


Figure I.15 : Niveaux localisés associés à des lacunes anioniques V_X et cationiques V_M .

Notation des défauts pièges ⁷

Le système de notation de Kröger-Vink utilisé par les chimistes du solide pour représenter les défauts ponctuels fait intervenir la symbolique des éléments de structure. Les ions en substitution ou en position interstitielle sont représentés par le symbole de l'atome, tandis que les lacunes se notent V. En indice, est porté le symbole de l'atome occupant le site dans le cristal parfait, ou la lettre i pour les positions interstitielles. En exposant, est indiquée la charge efficace de l'élément de structure, égale à la différence entre sa charge réelle et la charge qu'il aurait dans le cristal parfait. Cette charge efficace est notée $'$, x ou $^\circ$ suivant qu'elle vaut -1 , 0 ou $+1$. En exemple, on peut citer,

- V_{Sr}'' lacune d'ion Sr^{2+} (charge efficace = $0 - (+2)$)
- Dy_{Sr}° ion Dy^{3+} en substitution de Sr^{2+}

- e' et h° électron et trou libres

Plus spécifiquement, les lacunes d'oxygène sont notées $V_O^{\circ\circ}$, F^+ ou F suivant qu'elles piègent aucun, un ou deux électrons. Les associations d'éléments de structure sont représentées en indiquant entre parenthèses les éléments associés et, après la parenthèse, la charge efficace de l'ensemble.

Formation des défauts pièges ⁷

La concentration d'un défaut intrinsèque à la matrice est liée à la température de synthèse selon la relation $\exp(-G/k_B T)$, où G est l'enthalpie libre de formation du défaut. Plus la température de chauffage est élevée et plus le refroidissement est rapide, plus le nombre de ces défauts est élevé. Le contrôle de l'atmosphère de chauffage permet par ailleurs d'obtenir une sur-stœchiométrie ou une sous-stœchiométrie en l'un des constituants du solide.

L'introduction de dopants dans le solide génère bien évidemment des défauts ponctuels extrinsèques, mais aussi des défauts intrinsèques, appelés **défauts de compensation**, qui apparaissent pour conserver la neutralité électrique et les proportions des différents sites du cristal. Pour exemple, on peut citer l'apparition de lacunes de strontium lors de la substitution d'ions Dy^{3+} sur le site de Sr^{2+} selon, $3 Sr^{2+} \rightarrow 2 Dy^{3+} + V_{Sr}''$.

L'irradiation X ou γ d'un matériau peut induire des changements de charge, à l'origine de l'apparition de défauts colorés (électron dans une lacune anionique) par exemple. Le bombardement électronique ou ionique peut induire des déplacements d'atomes, menant à l'apparition de lacunes ou d'ions interstitiels. Les ions créent plus particulièrement des défauts en cascade.

Il est très important de noter que les défauts induisant des défauts de charge (lacunes et dopants de degré d'oxydation différent de l'ion substitué) ont tendance à compenser le plus rapidement possible dans l'espace la déstabilisation qu'ils créent. **Les défauts excédentaires et déficitaires en électrons ont donc tendance à se regrouper**. Il faut noter que les lacunes présentent elles-mêmes un manque ou un excès d'électrons, mais que les dopants induisent ce manque ou cet excès dans leur environnement.

Profondeur des pièges ⁶

La constante de temps τ définie pour la décroissance de la luminescence (2) est assimilée en phosphorescence au temps de vie de la charge piégée. Inversement proportionnel à la probabilité de dépiégeage α , ce temps est défini par :

$$\alpha = \frac{1}{\tau} = s \cdot \exp \frac{-E_T}{k_B T} \quad (3)$$

où s est le facteur de fréquence, E_T la profondeur du piège, T la température et k_B la constante de Boltzman.

Le **facteur de fréquence**, généralement compris entre 10^{12} et 10^{14} Hz, correspond à la fréquence avec laquelle la charge piégée interagit avec les vibrations du réseau. Or, c'est l'énergie thermique, par l'intermédiaire des phonons, qui est responsable du dépiégeage en phosphorescence. Le facteur pré-exponentiel est donc généralement décrit comme la fréquence avec laquelle la charge essaie de sortir du piège. Plus il est élevé, plus le temps de vie de la charge piégée est court. Ce paramètre ne sera pas discuté dans cette étude, car il est difficile à connaître et car son influence est limitée.

Les influences de la **température et de la profondeur du piège** sont inverses. Dans une première approche, il apparaît que la luminescence est d'autant plus longue que la température est faible et que la profondeur du piège est grande. Ainsi, à la température ambiante et pour une valeur de s égale à 10^{12} Hz, le temps de vie de la charge piégée passe de 1 ms pour $E_T = 0.5$ eV à 1 million d'années pour $E_T = 1.5$ eV (*Figure I.16*). Cependant, la luminescence doit être suffisamment intense pour pouvoir être parfaitement visible, et les industriels définissent le temps de déclin de la phosphorescence comme le temps compris entre l'arrêt de l'excitation et le moment où l'intensité lumineuse devient inférieure à 0.32 mCd/m^2 (soit 100 fois la limite de perception de l'œil humain). Un compromis doit donc être trouvé entre la durée et l'intensité de la phosphorescence, i.e. entre la durée du piégeage et le nombre de charges dépiégées. L'étude des meilleurs matériaux phosphorescents montre qu'une profondeur de l'ordre de **0.7-0.8 eV** est la plus adéquate (soit τ de l'ordre de 1 minute).

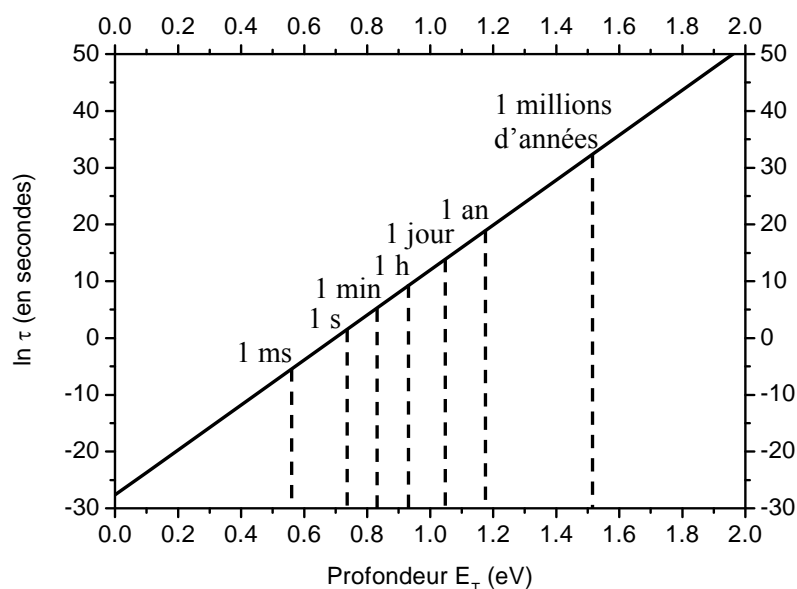


Figure I.16 : Durée de vie de la charge piégée à $T=293 \text{ K}$ pour $s = 10^{12} \text{ Hz}$.

Il est important de noter que la profondeur du piège change lorsqu'il se remplit. Dans le cas des lacunes anioniques déficitaires en électrons, le peuplement induit une stabilisation, et donc l'éloignement du niveau discret de la bc .

Applications des luminophores

Lorsqu'il n'y a pas de phénomène de piégeage, la luminescence est immédiate (10^{-9} à 10^{-3} s). Les applications de la fluorescence sont très nombreuses ¹ :

- écrans TV cathodiques (bleu ZnS:Ag^+ , vert $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Al}^{3+}$ et rouge $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$),
- écrans TV plasma (bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$, vert $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ et rouge $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$),
- éclairage (bleu $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}\text{:Eu}^{2+}$, vert $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ et rouge $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$),
- lasers ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Nd}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$...).

On note que les émetteurs bleus posent problème, car la composante verte de l'émission généralement obtenue nécessite un filtrage de la luminescence, à l'origine d'une perte d'efficacité.

Lorsque la profondeur des pièges est faible (inférieure à 0.2-0.3 eV), les charges piégées se libèrent plus ou moins instantanément à température ambiante. La luminescence s'accomplit donc avec un temps proche de celui de la fluorescence, mais avec un mécanisme de phosphorescence. Ce phénomène n'a pas d'application et n'est qu'un processus parasite des applications de la fluorescence précédemment citées. Il s'observe par exemple à l'extinction d'un tube fluorescent (« tube néon »), où une courte rémanence peut apparaître.

Lorsque la profondeur des pièges est proche de 0.7-0.8 eV, la libération des porteurs de charge est progressive, et on observe la phosphorescence. La grande différence d'énergie entre cette profondeur de piège et l'énergie thermique disponible à température ambiante ($kT_{\text{amb}} = 0.025$ eV) est à l'origine de la lenteur du dépiégeage. La faible proportion de charges pouvant se dépiéger à chaque instant est décrite par la courbe de distribution de Boltzman (*Figure I.17*). La phosphorescence peut finalement être décrite comme une luminescence thermostimulée à température ambiante.

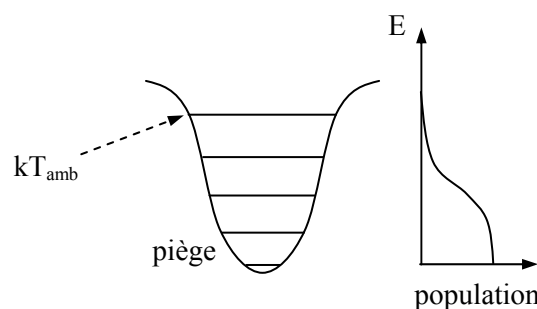


Figure I.17 : Population du piège à une température donnée.

Lorsque la profondeur des pièges est de l'ordre de 1.5-2 eV, l'énergie thermique à température ambiante n'est pas suffisante pour libérer les charges piégées, et l'état métastable du piégeage peut être conservé pendant des temps quasiment infinis. Le nombre de charges piégées, proportionnel à l'intensité excitatrice, peut alors être déterminé en temps voulu grâce à un apport d'énergie thermique (chauffage) ou électromagnétique (laser). Les luminophores, appelés **scintillateurs**, sont par exemple utilisés en dosimétrie, en archéologie et en géologie (datation d'une poterie ou d'une roche en

retrouvant le temps d'exposition aux radiations d'éléments radioactifs naturels, à partir du moment où le matériau est créé par chauffage à haute température, i.e. à partir du vidage des pièges) ou en radiographie médicale (temps d'exposition du patient moindre par rapport au film photosensible, information plus quantitative, stockage informatique des données). Le plus connu est BaFBr:Eu²⁺.

2.c. Mise en équations du modèle ⁶.

Le cas du dépiégeage d'un électron depuis le piège P vers le centre de recombinaison R via la *bc* (Figure I.18) est utilisé pour définir les équations du déclin de la phosphorescence.

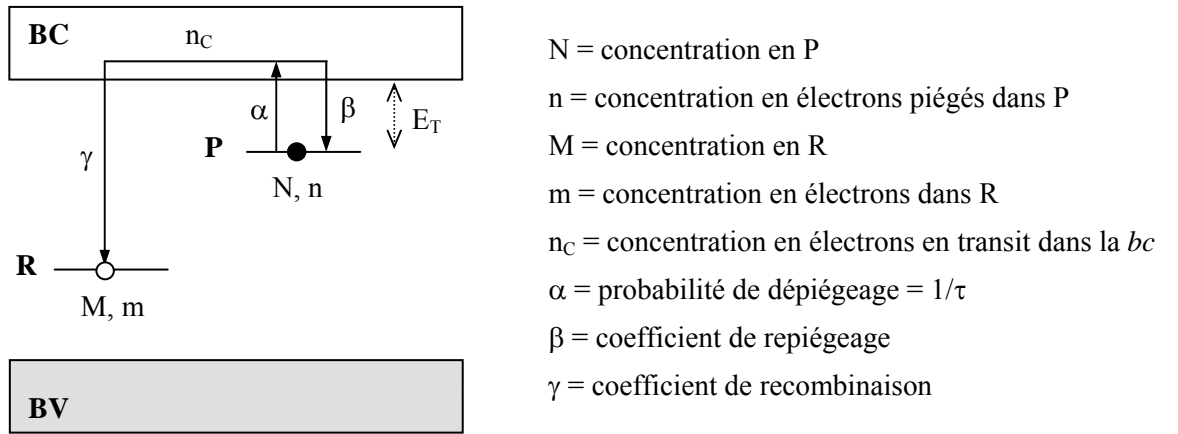


Figure I.18 : Modélisation du piégeage d'un électron via la *bc*.

L'intensité de phosphorescence est égale au nombre d'électrons qui se recombinent sur R :

$$I = \frac{dm}{dt} \quad (4)$$

Deux cas simples ont été envisagés par Randall & Wilkins. Dans l'hypothèse d'un repiégeage nul ($\beta = 0$), le nombre d'électrons qui se recombinent est égal au nombre d'électrons qui se dépiègent. Le nombre de niveaux dans la *bc* étant très élevé, la vitesse de dépiégeage ne dépend que de la concentration en électrons piégés n , et la cinétique est donc d'**ordre 1**. Les lois de la cinétique permettent d'écrire :

$$I = \frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = \alpha \cdot n \quad (5)$$

soit, en intégrant :

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (6)$$

avec τ temps de vie de la charge piégée, $I_0 = n_0/\tau$ et n_0 intensité et concentration en électrons piégés à $t = 0$ (arrêt de l'excitation). On retrouve l'équation de déclin de la fluorescence (2).

Dans le cas d'un piégeage localisé, il n'existe pas de phénomène de repiégeage, et la cinétique doit donc être du 1^{er} ordre. Si le transfert s'effectue par effet tunnel, le modèle de Mikhailov prédit une loi de la forme $I(t) \propto t^{-1}$.

Dans l'hypothèse d'un repiégeage très important ($\beta \sim \gamma$), la vitesse de recombinaison dépend du nombre d'électrons dans la bc n_C et du nombre de centres de recombinaison M . La cinétique est donc d'**ordre 2**. On trouve :

$$I = \frac{dm}{dt} = -N \cdot \frac{dn}{dt} = \alpha \cdot n^2 \quad (7)$$

soit, en intégrant :

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + n_0 \alpha \cdot t)^2} \quad (8)$$

avec α probabilité de dépiégeage, I_0 et n_0 intensité et concentration en électrons piégés à $t = 0$ (arrêt de l'excitation). On constate que la forme de la décroissance dépend dans ce cas du nombre de charges piégées initialement.

Pour les probabilités de repiégeage comprises entre les deux cas extrêmes décrits précédemment, une relation empirique a été établie :

$$\frac{dn}{dt} = -a \cdot n^b \quad (9)$$

avec a constante et **b ordre de la cinétique**. Soit, en intégrant :

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + n_0 \alpha \cdot t)^\lambda} \quad (10)$$

où λ est généralement compris entre 0.5 et 2.6. Si n_0 est suffisamment grand, on peut faire l'approximation $I(t) \propto t^{-\lambda}$.

2.d. Paramètres de la phosphorescence.

A ce stade, on peut identifier les principaux paramètres influant sur la phosphorescence :

- la profondeur de piège E_T ,
- la température,
- la concentration en pièges,

- le temps d'excitation,
- la concentration en activateurs (et centres de recombinaison),
- la longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}}$,
- la taille des particules.

Profondeur de piège

Une augmentation de la profondeur de piège E_T implique une luminescence plus longue, mais une intensité initiale I_0 plus faible (*Figure I.19*). Les applications nécessitant une grande intensité pendant un temps relativement court (30 min) correspondent à une profondeur de piège de l'ordre de **0.5 eV** (comme $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$). Les applications nécessitant une intensité simplement supérieure à 0.32 mCd/m^2 pendant un temps le plus long possible (une dizaine d'heures) correspondent à une profondeur de piège de l'ordre de **0.7-0.8 eV** (comme $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$).

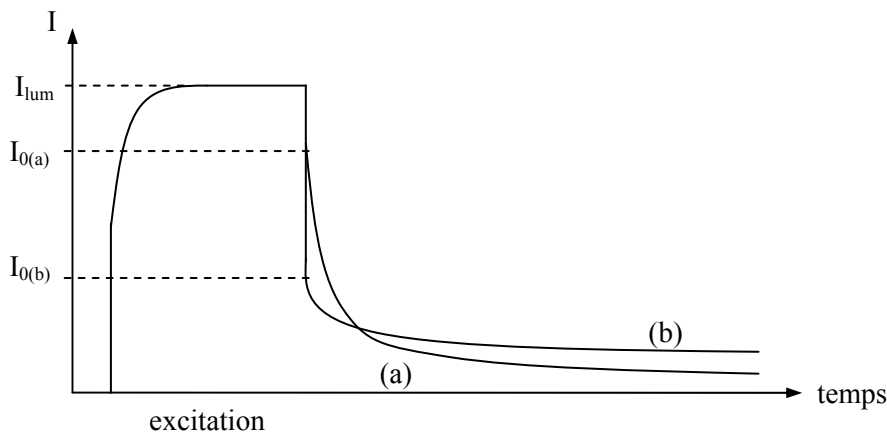


Figure I.19 : *Intensité de luminescence pendant et après l'excitation pour $E_{T(a)} < E_{T(b)}$.*

Température

Comme le montre l'équation (3) décrivant l'influence de T et E_T sur τ , l'élévation de la température équivaut à une diminution de la profondeur des pièges. Pour une profondeur de pièges de 0.75 eV, le temps de vie des charges piégées à 20°C (chaude nuit d'été) est ainsi 30 fois plus petit qu'à -10°C (froide nuit d'hiver). Ce grand écart devrait dès lors conduire à utiliser pour les applications en extérieur un mélange de plusieurs matériaux phosphorescents avec des profondeurs de pièges différentes. Cependant, la phosphorescence est aussi longue à 20°C qu'à -10°C si la profondeur change seulement de 0.07 eV. Or, un même défaut présente généralement des énergies légèrement différentes dans tout le solide, du fait des sites différents qu'il occupe (8 sites d'oxygène dans SrAl_2O_4 pour $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$), des agrégations de défauts...

L'influence de la température sur le phénomène de phosphorescence étant démontrée, il reste à expliquer le retard pour atteindre l'intensité de luminescence maximale I_{lum} lors de l'excitation (*Figure I.8 ou I.19*). Ce retard est tout d'abord dû à la fraction de l'intensité excitatrice prélevée pour le piégeage, et qui n'est donc pas utilisée pour la fluorescence. Cette fraction n'est jamais nulle, car il faut ré-approvisionner les pièges qui se vident pendant l'excitation, mais décroissante, car les pièges profonds ne sont à remplir qu'au début. Le retard est également dû à l'émission croissante de phosphorescence, car des pièges de plus en plus profonds participent à cette émission au cours de l'excitation. Ainsi, à $t=2s$, les charges se dépiégeant après 1s et 2s participent à l'émission, tandis qu'à $t=16s$, les charges se dépiégeant après 1s, 2s, 4s, 8s et 16s participent à l'émission. Ceci implique que l'intensité de luminescence sous excitation n'atteint pas réellement de maximum.

Concentration en pièges

Le nombre de matériaux phosphorescents connus est désormais assez important pour considérer que la profondeur optimale de piège a été atteinte (0.7-0.8 eV). Le principal **paramètre permettant d'améliorer encore la phosphorescence est le nombre de charges piégées**. Une augmentation de la concentration en pièges entraîne en effet une élévation de l'intensité initiale I_0 , et la valeur limite de 0.32 mCd/m² est atteinte plus tardivement (*Figure I.20*).

Dans le cas du piégeage unique d'électrons et/ou de trous, le nombre de centres émetteurs en fluorescence est égal au nombre total d'activateurs retransché du nombre de pièges (peuplés). L'intensité de luminescence sous excitation I_{lum} , due principalement à ces centres, diminue donc quand le nombre de pièges augmente. Dans le cas du piégeage parallèle d'électrons et de trous, tous les activateurs peuvent continuer à émettre en fluorescence, et I_{lum} ne change pas.

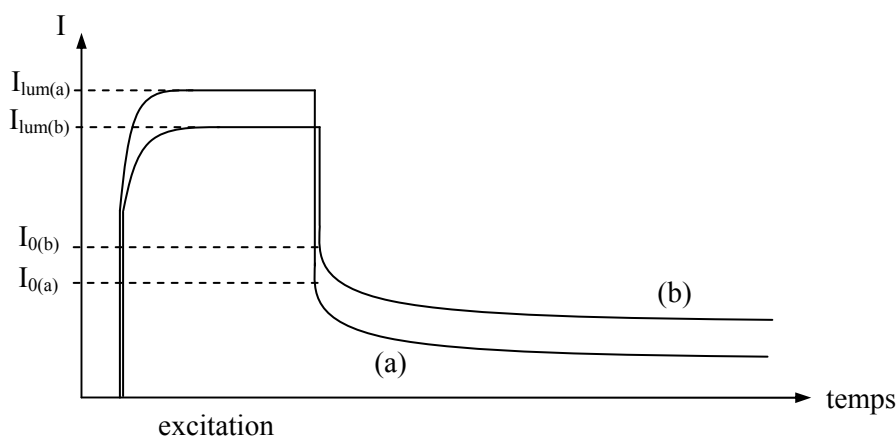


Figure I.20 : Intensité de luminescence pendant et après l'excitation pour $[pièges]_{(a)} < [pièges]_{(b)}$.

Il faut garder à l'esprit que la concentration en pièges utiles à la phosphorescence est inférieure à la concentration totale en pièges. En effet, la *figure I.16* montre qu'une faible variation de la

profondeur de piège induit une grande différence dans le temps de vie de la charge piégée. Le nombre de charges piégées pendant un temps proche du temps optimal ($\tau \sim 1$ min) est donc d'autant moins élevé que la distribution en énergie du piège dans tout le solide est grande (*Figure I.21*). Si le piégeage doit être nécessairement délocalisé ou localisé (comme il sera vu pour $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ et $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$), il existe par ailleurs une condition spatiale à la participation du défaut piège à la phosphorescence.

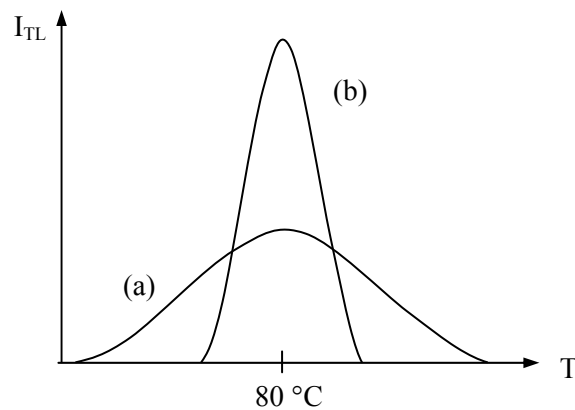


Figure I.21 : Pic TL pour un piège avec une distribution en énergie (a) large ou (b) fine.

Temps d'excitation

Le nombre de pièges constituant généralement le facteur limitant de la phosphorescence, il importe que le plus grand nombre soit rempli avant le début de l'émission. Si le temps d'excitation permettant de saturer les pièges est de l'ordre de la minute avec une lampe UV, la faible intensité du rayonnement UV reçu sur Terre (*Figure I.22*) suppose un temps d'excitation de plusieurs dizaines de minutes pour les applications en extérieur.

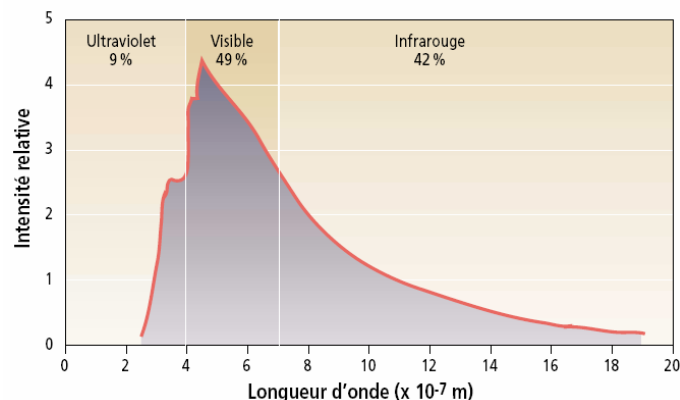


Figure I.22 : Intensité lumineuse solaire reçue sur Terre ⁸.

Concentration en activateurs

De la même façon que pour les défauts pièges, la concentration en centres luminescents doit *a priori* être la plus élevée possible. Cependant, cette concentration doit tout d'abord rester inférieure à la limite à partir de laquelle débute l'extinction par concentration. Dans le cas d'un piégeage délocalisé, il importe ensuite que la distance entre activateurs et défauts pièges soit assez grande pour ne pas permettre de recombinaison directe. Dans le cas très particulier du piégeage parallèle des électrons et des trous via les bandes, il suffit de peu d'activateurs, chacun pouvant servir pour plusieurs recombinaisons. Enfin, dans le cas d'un transfert d'énergie, c'est la concentration en centres de recombinaison qui importe.

Longueur d'onde d'émission

Pour une même courbe de déclin, la phosphorescence sera perçue d'autant plus longtemps que la longueur d'onde de l'émission est proche du maximum de sensibilité de l'œil humain (555 nm) (*Figure I.23*). Par exemple, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (520 nm) est perçu comme plus phosphorescent que $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ (440 nm), alors que son intensité de phosphorescence est en réalité plus faible.

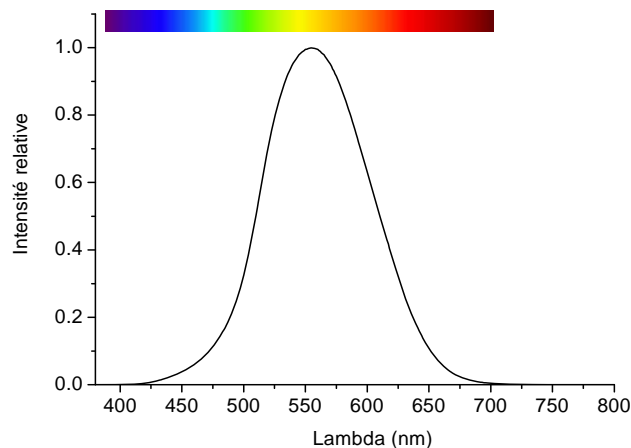


Figure I.23 : *Courbe d'efficacité visuelle.*

Taille des particules

L'intensité de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ augmente lorsque la taille des particules croît ⁹. Il semble donc que la phosphorescence soit due à un piégeage en volume, éventuellement perturbé par les défauts de surface. Ce paramètre sera discuté plus en avant dans la suite du rapport.

Détermination des paramètres

Les principaux paramètres à l'origine du phénomène étant identifiés, l'optimisation de la phosphorescence peut apparaître aisément réalisable. En réalité, la nature des espèces chimiques engagées dans les différents mécanismes de phosphorescence est très difficilement accessible, de telle sorte qu'aucun mécanisme n'a pour le moment été réellement prouvé. L'optimisation des propriétés de phosphorescence procède donc actuellement d'une démarche par essai-erreur.

Le centre luminescent est généralement bien identifié par des mesures de spectrofluorométrie. Cependant, il est quasiment impossible de connaître le centre de recombinaison, potentiellement différent de l'activateur.

Des mesures de photoconductivité ont déjà été réalisées pour déterminer le type de porteur de charge piégé ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$). Cependant, ces mesures peuvent facilement mener à des conclusions inexactes, car des charges peuvent apparaître dans les bandes sans être piégées. Lorsque des électrons et des trous se piègent parallèlement, seule le type de charge le plus rapide sera par ailleurs détecté.

Le nombre de pièges et leur profondeur peuvent *a priori* être déterminés par des mesures de thermoluminescence (décrites par la suite), mais le recouvrement des très nombreux pics et la difficulté à les déconvoluer empêche généralement toute analyse détaillée.

Le paramètre le plus inaccessible est la **nature des pièges**. Tous les défauts du solide sont des candidats potentiels, et même si certains défauts participant au piégeage peuvent être détectés, il est difficile de déterminer lesquels ont un véritable rôle dans l'émission de phosphorescence. La RPE peut être utilisée, mais tous les défauts ne sont pas visibles par cette technique, les concentrations en pièges peuvent être très faibles, et le nombre de candidats est très grand. Par ailleurs, l'étude des propriétés de phosphorescence en fonction de la concentration des défauts est très délicate, car la variation de la concentration d'un type de défaut change également la concentration des défauts de compensation.

2.e. Matériaux phosphorescents connus.

Le sulfure de zinc $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ est resté jusqu'à la fin du XX^e siècle le seul matériau phosphorescent connu émettant pendant plus de quelques minutes. Les nombreux défauts de ce luminophore ont donc pendant très longtemps limité les applications de la phosphorescence ¹⁰. La faible durée de sa luminescence (inférieure à 1 h) conduit tout d'abord à ajouter des éléments radioactifs (^3H , ^{147}Pm), car les émissions β^- de ces éléments permettent l'excitation et le piégeage de nouvelles charges (et peut-être le dépiégeage de charges profondément piégées). La faible intensité de sa phosphorescence oblige ensuite à employer de fortes concentrations du luminophore dans les matrices d'insertion, en altérant ainsi les propriétés physiques. Enfin, sa mauvaise résistance chimique

(réduction photo-activée du zinc en présence d'eau) nécessite une encapsulation pour les applications extérieures.

Depuis 1995 et la découverte du luminophore $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$ par la société japonaise Nemoto ³, l'intérêt porté à la phosphorescence s'est très largement accru. On dispose en effet désormais d'une matrice résistante chimiquement et dont la luminescence perdure quasiment toute une nuit. De nombreuses applications peuvent donc être envisagées, combinant généralement amélioration de la sécurité et économie d'énergie : signalisation routière (peintures au sol et panneaux), signalisation d'urgence, vêtements de sécurité, mais aussi enseignes publicitaires, interrupteurs, jouets, vêtements ou maquillage... (Photo I.2). La découverte depuis 1995 d'autres matériaux phosphorescents performants permet aujourd'hui en outre de disposer d'un grand choix de couleurs : violet, bleu, vert, jaune, orange, rose ou rouge (Photo I.3).



Photo I.2 : Exemples d'applications ¹¹.



Photo I.3 : Echantillon de couleurs obtenues en phosphorescence

(de gauche à droite, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$) ¹¹.

Une liste quasiment exhaustive des matériaux phosphorescents disponibles fin 2004 a été réalisée à partir des publications et des brevets disponibles, dans la mesure où ces derniers explicitent clairement le composé phosphorescent (Tableau I.1). Sont indiqués : la matrice, le centre luminescent et éventuellement le sensibilisateur dans le cas d'un transfert d'énergie, le(s) co-dopant(s) permettant d'améliorer la phosphorescence, la longueur d'onde de l'intensité de fluorescence maximale, la

couleur de la luminescence (entre parenthèses lorsque la couleur n'est pas explicitement donnée), la durée pendant laquelle la phosphorescence est visible à l'œil nu, la concentration des dopants en % atomique, les hypothèses concernant la nature des charges piégées et des pièges, l'année de la première publication concernant le luminophore, et les références des publications.

En raison de la grande liberté prise par les auteurs des publications sur la durée de phosphorescence de leurs produits, celle-ci est indiquée seulement suivant trois normes : qq min (quelques minutes), ~ h (environ 1 heure) et qq h (quelques heures). Les composés sont classés comme suit : aluminates, silicates, silico-aluminates, autres oxydes, oxysulfures, sulfures, nitrures et verres. Bien qu'on sache qu'il peut améliorer la phosphorescence (comme dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$), le co-dopant bore est avant tout utilisé comme fondant. Son influence sur les propriétés de phosphorescence n'étant généralement pas décrite, son utilisation n'est donc pas indiquée.

matrice	activateur (+ sensib.)	co-dopant	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	couleur	durée	conc. (% at.)	piège ?	année	réf
CaAl_2O_4	Eu^{2+}	Nd^{3+}	440	bleu	qq h	$\text{Eu}=0.5$ $\text{Dy}=1$	h^+ sur V_{Ca}	1998	¹²
SrAl_2O_4	Eu^{2+}	Dy^{3+}	520	vert	qq h	$\text{Eu}=1$ $\text{Dy}=2$	h^+ sur $\text{Dy}^{3+} / \text{V}_{\text{Sr}}$	1995	³
BaAl_2O_4	Eu^{2+}	Dy^{3+}	500	(vert)	~ h	$\text{Eu}=0.5$ $\text{Dy}=0.5$	-	1999	¹³
MgAl_2O_4	$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}_{\text{K}}$	/	520	vert	qq h	$\text{Ce}=1$	e^- et h^+	2003	¹⁴
CaAl_2O_4	Ce^{3+}	/	415	(violet)	qq h	$\text{Ce}=1$	e^-	2003	¹⁵
	$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	/	525	vert	qq h	$\text{Ce}=1$ $\text{Mn}=1$	-	2003	¹⁶
	$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$	/	543+...	vert	qq h	$\text{Ce}=1$ $\text{Tb}=1$	-	2003	¹⁷
BaAl_2O_4	Ce^{3+}	Dy^{3+}	400+450	(bleu)	qq h	$\text{Ce}=1$ $\text{Dy}=1$	e^-	2002	¹⁸
MgAl_2O_4	Tb^{3+}	/	543+...	(vert)	~ h	$\text{Tb}=1$	e^- sur V_{O} et h^+ sur Tb^{3+}	2003	¹⁹
CaAl_2O_4	Tb^{3+}	/	543+...	vert	~ h	$\text{Tb}=2$	e^-	2002	²⁰
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	485	bleu	qq h	$\text{Eu}=1$ $\text{Dy}=2$	h^+ sur Dy^{3+}	2001	²¹
SrAl_4O_7	Eu^{2+}	Dy^{3+}	475	(bleu)	qq h	$\text{Eu}=5$ $\text{Dy}=10$	-	2003	²²
$\text{Sr}_5\text{Al}_8\text{O}_{17}$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	390	UV	qq min	$\text{Eu}=5$ $\text{Dy}=10$	-	2003	²²
CaYAl_3O_7	Ce^{3+}	/	420	bleu	~ h	$\text{Ce}=0.05$	-	1999	^{23,24}
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Eu^{2+}	Nd^{3+}	440	indigo	~ h	$\text{Eu}=0.4$ $\text{Nd}=1.7$	h^+ sur Nd^{3+}	2003	²⁵
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	Eu^{2+}	/	465	(bleu)	qq min	$\text{Eu}=1$	-	2000	²⁶
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	Eu^{2+}	Co^{2+}	450	(bleu)	qq min	$\text{Eu}=10$ $\text{Co}=1$	h^+ sur Co^{2+}	2003	²⁷
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	470	bleu	qq h	$\text{Eu}=1.7$ $\text{Dy}=5$	h^+ sur Dy^{3+}	2003	^{28,29}

Sr ₃ MgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺	460	(bleu)	qq h	Eu=0.3 Dy=0.7	h ⁺ sur Dy ³⁺	2003	29
Ba ₃ MgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺	440	(bleu)	~ h	Eu=0.3 Dy=0.7	h ⁺ sur Dy ³⁺	2003	
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Nd ³⁺ , Dy ³⁺	515	(vert)	qq h	Eu=1.3 Dy=0.6 Nd=0.3	h ⁺ sur Dy ³⁺ /Nd ³⁺	2002	30,31, 32,33
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	475	bleu	qq h	Eu=0.5 Dy=1.5	h ⁺ sur Dy ³⁺	2001	34,31, 32,35
Ba ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	500	bleu-vert	~ h	-	h ⁺ sur Dy ³⁺	2003	31
CaMgSi ₂ O ₆	Eu ²⁺	Nd ³⁺ , Dy ³⁺	440	(bleu)	~ h	Eu=0.7 Dy=2 Nd=2	h ⁺ sur Dy ³⁺ /Nd ³⁺	2003	30,36
Sr ₂ ZnSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	455	bleu	~ h	Eu=1 Dy=2	h ⁺ sur Dy ³⁺	2004	37
MgSiO ₃	Eu ²⁺ → Mn ²⁺	Dy ³⁺	660	rouge	~ h	Eu=1 Mn=1 Dy=3	-	2003	16
CdSiO ₃	Mn ²⁺ Sm ³⁺	/	575 400+605	orange rose	~ h qq h	Mn=1 Sm=5	e ⁻ e ⁻ et h ⁺	2004 2004	38 39
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	440	(bleu)	~ h	-	e ⁻ sur V _O et h ⁺ sur Al ³⁺ -V _{Si}	2001	40,41
Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	520	(vert)	~ h	-	e ⁻ sur V _O et h ⁺ sur Al ³⁺ -V _{Si}	2001	40,41
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Ce ³⁺	/	410	violet	~ h	Ce=0.05	e ⁻ sur V _O et h ⁺ sur Al ³⁺ -V _{Si}	1999	42
	Ce ³⁺ → Mn ²⁺	/	550	jaune	~ h	Ce=1 Mn=1	-	2003	16
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺	440	bleu	~ h	Eu=1 Dy=0.5	h ⁺ sur Dy ³⁺	2004	43
CaO	Eu ³⁺	/	616+...	rouge/	~ h	Eu=0.05	e ⁻ et h ⁺	2000	44,45
SrO	Eu ³⁺	/	-	orange	~ h	-	-	2000	44,45
BaO	Eu ³⁺	/	-	-	-	-	-	2000	44
SrO	Pb ²⁺	/	390	violet	~ h	Pb=0.05	e ⁻ et h ⁺	2002	45
Zn _{0.9} Mg _{0.1} O	?	/	545	orange	qq min	/	e ⁻ et h ⁺	2004	46
Y ₂ O ₃	Eu ³⁺	Mg ²⁺ , Ti ⁴⁺	612+...	rouge	~ h	Eu=1.5 Mg=1 Ti=0.8	V _O '' et O _i	2003	47
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Mn ²⁺	Ga ³⁺ , Al ³⁺	616	rouge	qq h	Mn=1.3 Ga=1	e ⁻ sur Ga ³⁺ /V _O et h ⁺ sur V _{Zn}	2004	48,49, 50
Zn ₄ B ₆ O ₁₃	Tb ³⁺	/	543+...	vert	qq min	-	-	1979	51
(Zn,Mg)Ga ₂ O ₄	Mn ²⁺	/	505	vert	~ h	Mn=0.1	h ⁺ sur V _{Zn}	1997	52
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	Tb ³⁺	/	543+...	vert	qq min	Tb=1	-	1987	53
MgGeO ₃	Mn ²⁺	Yb ³⁺	670	rouge	~ h	Mn=0.1	e ⁻ sur V _O	2003	54
NaGdGeO ₄	Tb ³⁺	/	543+...	vert	qq min	-	-	2000	55
Cd ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂	Tb ³⁺	/	543+...	vert	qq min	-	-	1982	56
Cd ₂ Ge ₇ O ₁₆	Pb ²⁺	/	495	(bleu)	qq min	Pb=1	h ⁺	2004	57
CaTiO ₃	Pr ³⁺	Zn ²⁺ , Mg ²⁺	614+...	rouge	qq min	-	-	1997	58
YTao ₄	Tb ³⁺	/	543+...	(vert)	~ h	Tb=1	-	2005	59
Y ₂ O ₂ S	Eu ³⁺	Mg ²⁺ , Ti ⁴⁺	625+...	rouge à orange	qq h	Eu=2.5 Mg=1 Ti=2	e ⁻ sur Mg ²⁺ et h ⁺ sur Ti ⁴⁺	1996	60,61, 62

Y ₂ O ₂ S	Sm ³⁺	/	605+...	orange/ rouge	~ h	Sm=1.5	e ⁻	2004	⁶³
Y ₂ O ₂ S	Tm ³⁺	/	545+...	orange/ jaune	~ h	Tm=2	-	2003	⁶⁴
Y ₂ O ₂ S	transfert de charge	Mg ²⁺ , Ti ⁴⁺	595	orange	qq min	Mg=0.5 Ti=0.5	e ⁻ sur Mg ²⁺ et h ⁺ sur Ti ⁴⁺	2003	⁶⁵
Y ₂ O ₂ S	transfert de charge	Ti ⁴⁺	565	jaune	~ h	Ti=4.5	e ⁻ et h ⁺	2005	⁶⁶
ZnS	Cu ⁺	Co ²⁺	530	vert	~ h	Cu=0.1 Co=0.1	e ⁻ sur Co ²⁺ /V _S	1953	⁶⁷
CaS	Eu ²⁺	Tm ³⁺	650	rouge	~ h	Eu=1 Tm=2	e ⁻ sur Tm ³⁺ et h ⁺ sur V _{Ca}	2000	^{68,69}
CaS	Bi ³⁺	Tm ³⁺	450	bleu	~ h	Bi=0.5 Tm=0.5	e ⁻ sur Tm ³⁺ et h ⁺ sur V _{Ca} /S _i	2000	^{69,70}
CaGa ₂ S ₄	Eu ²⁺	Ho ³⁺	560	jaune	~ h	Eu=0.5 Ho=1	e ⁻ et h ⁺ sur Ho ³⁺	2004	⁷¹
ZnSiN ₂	Mn ²⁺	/	620	rouge	qq min	Mn=10	-	2001	⁷²
VERRES									
Sr ₄ Al ₆ Si ₃ O ₁₉	Eu ²⁺	Dy ³⁺	510	(vert)	qq h	Eu=0.1 Dy=0.1	e ⁻ sur V _O et h ⁺ sur Al ³⁺	1998	^{73,74}
Ca ₄ Al ₆ B ₆ O ₂₂	Eu ²⁺	Dy ³⁺	510	vert	qq h	Eu=0.6 Dy=0.6	e ⁻ sur V _O et h ⁺	1998	⁷⁵
Sr _{2.5} Mg ₂ BSi ₅ O ₁₆	Eu ²⁺	Dy ³⁺	470	bleu	qq h	Eu=0.04 Dy=0.2	h ⁺ sur Dy ³⁺	2001	⁷⁶
Zn ₆ B ₄ Si ₂ O ₁₆	Tb ³⁺	/	542+...	vert	~ h	Tb=0.2	e ⁻ sur Zn ²⁺	1998	⁷⁷
Na ₄ CaGa ₈ Si ₃ O ₂₁	Tb ³⁺	Yb ³⁺	542+...	(vert)	~ h	Tb=1.2 Yb=0.6	e ⁻ sur Ga ³⁺ /Yb ³⁺	2004	⁷⁸
Ca ₅₉ Mg ₇ Al ₅₄ Si ₇ O ₁₆₁	Tb ³⁺	/	542+...	vert	~ h	Tb=0.4	e ⁻ sur V _O	1999	^{79,80}
	Mn ²⁺	/	541	(vert)	~ h	Mn=0.4	e ⁻ sur V _O	2000	⁸¹
	Pr ³⁺	/	493+...	(vert)	~ h	Pr=0.4	e ⁻ sur V _O	2000	⁸¹
Zn ₅₅ B ₄₀ Si ₂₅ O ₁₆₅	Mn ²⁺	/	525 →605	vert →jaune	qq h		e ⁻ sur V _O et h ⁺ sur Mn ²⁺	2002	⁸²
Ca-Al-Si-O-N	Ce ³⁺	/	420	(bleu)	-	-	-	2000	⁸³
GeO ₂	transfert de charge	/	465	(bleu)	qq min	Er=6	e ⁻ et h ⁺	2002	⁸⁴
Na ₄ CaSi ₇ O ₁₇	Cu ²⁺	Sn ²⁺	510	(vert)	qq min	Cu=5 Sn=5	e ⁻ sur V _O et h ⁺ sur Sn ²⁺	2002	^{85,86}

Tableau I.1 : Composés phosphorescents connus fin 2004.

On s'aperçoit que le nombre de matrices phosphorescentes disponibles augmente régulièrement depuis 1996. On note par ailleurs que les publications et brevets sont quasiment tous japonais ou chinois.

La plupart des matrices phosphorescentes connues sont des aluminates, silicates ou aluminosilicates. Ceci est très probablement dû à une focalisation des recherches, liée à la découverte de l'aluminate SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, B³⁺ et au manque de compréhension du phénomène. Il ne semble en effet pas exister de condition de compositions, ni même de cristallinité (verres), à l'existence de la phosphorescence. Les centres luminescents sont principalement Eu²⁺ et Ce³⁺, mais également Tb³⁺,

Pr^{3+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} et Sm^{3+} . L'ajout de co-dopants permet généralement d'améliorer grandement les propriétés de phosphorescence. La concentration de ces dopants est de l'ordre de 1% atomique.

Les meilleurs matériaux phosphorescents sont actuellement $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},\text{B}^{3+}$ et $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$ pour une luminescence bleue ou verte, et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ pour une luminescence rouge ou orange.

3. Contexte de l'étude.

Le modèle de la phosphorescence a été imaginé pour la première fois par Jablonski dès 1935, puis a été développé par Johnson en 1939 et Randall & Wilkins en 1945 ⁶. Cependant, seuls les concepts généraux régissant le phénomène sont aujourd'hui connus, et les différents processus susceptibles d'exister au cours du piégeage et du dépiégeage sont encore mal définis. Quasiment tous les mécanismes proposés dans la littérature et présentés dans le *Tableau 1.1* sont par ailleurs de simples hypothèses, basés en grande partie sur le mécanisme proposé par Matsuzawa *et al.* pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ⁸⁷. Comme il sera vu plus tard, ce modèle est pourtant erroné. Des mesures RPE réalisées par Yamaga *et al.* pour $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$ ⁴² ont permis de déceler le piégeage d'électrons et de trous, ainsi que la probable nature des pièges, mais le mécanisme n'est toujours pas connu (piège(s) utile(s) à la phosphorescence, éventuels transferts d'énergie, piégeage localisé ou non...). Des mesures RPE et d'absorption menées par T. Kinoshita *et al.* pour le verre $\text{Ca}_{59}\text{Mg}_7\text{Al}_{54}\text{Si}_7\text{O}_{161}:\text{Tb}^{3+}$ ⁷⁹ ont permis de mettre en évidence le piégeage d'électrons, probablement par des lacunes d'oxygène, et la formation de Tb^{4+} sous irradiation UV. Même s'il reste des points à éclaircir, cette tentative de compréhension est la plus aboutie et cohérente.

Cette méconnaissance des mécanismes de luminescence se retrouve dans le domaine des scintillateurs (luminophores dans lesquels les pièges sont plus profonds), pourtant beaucoup plus étudié eu égard aux nombreuses applications de ces matériaux. Elle est à la fois la cause et la conséquence du manque de recul par rapport au phénomène de phosphorescence. L'absence de rationalisation empêche toute approche prédictive dans la recherche de nouvelles matrices phosphorescentes, et tous les luminophores découverts jusqu'à aujourd'hui sont le fruit de synthèses exploratoires.

Le premier objectif de la thèse est donc la **compréhension des mécanismes de phosphorescence**, et, par extension, la prédiction de nouvelles phases phosphorescentes.

Le second objectif de la thèse est la **découverte de nouveaux matériaux phosphorescents** performants pour le partenaire industriel de cette thèse.

Le cahier des charges est le suivant :

- émission dans le visible, si possible proche du maximum de sensibilité de l'œil et/ou nouvelle couleur,
- phosphorescence intense et longue,
- excitation dans le visible ou le proche UV (i.e. par le rayonnement solaire),
- temps de saturation des pièges relativement court,
- résistance chimique et thermique,
- possibilité d'obtention de particules phosphorescentes avec des diamètres inférieurs à 0.2 μm (pour une bonne dispersion dans les matrices d'insertion).

Deux types d'applications peuvent être visées : une grande visibilité pendant un temps relativement court (avec possibilité de recharger les pièges régulièrement) ou une visibilité pendant toute une nuit.

La compréhension des mécanismes de phosphorescence étant limitée au début de l'étude, il apparaît judicieux de se rapprocher des matériaux les plus performants actuellement. Les matrices étudiées sont donc des aluminates, silicates ou alumino-silicates, dont la résistance chimique et thermique est généralement bonne. L'activateur est Eu^{2+} , qui présente généralement une luminescence intense (transition 4f-5d autorisée) et une absorption dans le proche UV. L'euporium existant dans le précurseur Eu_2O_3 sous sa forme oxydée, l'atmosphère lors de la synthèse doit être réductrice.

4. Synthèses et mesure des propriétés optiques.

3.a. Conditions de synthèse.

La synthèse de tous les luminophores est réalisée par voie céramique. La phosphorescence étant un phénomène gouverné par la présence de défauts, la pureté des précurseurs est choisie au minimum égale à 4N :

carbonates de baryum (BaCO_3 , Strem, 5N), de strontium (SrCO_3 , Alfa Aesar, 4N) et de calcium (CaCO_3 , Alfa Aesar, 4N), oxyde de magnésium (MgO , Alfa Aesar, 4N), alumine (Al_2O_3 , Chempur, 4N), silice (SiO_2 , Chempur, 4N), oxydes de zinc (ZnO , Aldrich, 4N), de gallium (Ga_2O_3 , Alfa Aesar, 5N) et de germanium (GeO_2 , Chempur, 5N), acide borique (H_3BO_3 , Aldrich, 5N), oxydes et nitrate de terre rare (Y_2O_3 , La_2O_3 , $\text{CeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Rhodia, 4N).

Les précurseurs pulvérulents sont généralement mélangés et broyés manuellement dans un mortier en agate. Lorsque la synthèse du matériau est difficile, un broyage est réalisé avec le broyeur

planétaire Fritsch Pulverisette 7, utilisant des jarres et des billes en Sialon Si_3N_4 . L'éthanol est employé pour la mise en suspension, et le séchage s'effectue à l'air libre dans un bécher.

Le mélange pulvérulent est placé dans une nacelle ou un creuset en alumine, en prenant garde de ne pas le tasser et d'exposer le plus de surface possible au flux réducteur. Les conteneurs en platine ne peuvent pas être utilisés, dans la mesure où le métal est attaqué par la silice et les silicates au-dessus de 1000°C dans des conditions réductrices (cf documentation de la société Heraeus). Une masse de 0.5 à 1 g de produit est préparée à chaque synthèse.

Toujours dans l'optique de limiter l'introduction d'impuretés non contrôlées, le matériel utilisé pour les synthèses (creusets, fours...) est parfaitement nettoyé et réservé à l'étude.

Trois fours montant à 1350°C sont utilisés : un four à moufle Pekly type MF50, un four tubulaire vertical Pyrox type VL70 à chargement par le haut, et un four tubulaire horizontal Pyrox type HM70/3Z. Les tubes des fours tubulaires sont en alumine. Les vitesses de montée et descente en température sont de 400°C/h dans le four à moufle et de 200°C/h dans les fours tubulaires.

L'atmosphère réductrice nécessaire à la synthèse des luminophores dopés par Eu^{2+} est obtenue grâce à un flux de $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ dans les fours tubulaires. Un vide primaire est réalisé deux fois de suite avec une pompe à palettes avant la mise en circulation du gaz, avec un débit d'environ 2 bulles par seconde (soit approximativement 1L/h).

La mise en place du four tubulaire vertical a posé de très nombreux problèmes, en particulier la suspension des échantillons à haute température sous flux de H_2 . Une tige en alumine est accrochée à la bride d'étanchéité du haut. L'usinage d'un léger renforcement au bas de la tige a permis dans un premier temps d'attacher un fil de platine, auquel est accroché un grand creuset en alumine pouvant contenir l'échantillon et son conteneur. Le platine est le seul matériau ne formant pas d'hydrures, présentant une température de fusion supérieure à 1500°C , une bonne résistance à la traction et une faible dureté (pour l'accrochage). Malgré tout, la résistance du montage est faible, et celui-ci cède régulièrement. Une autre solution a été finalement trouvée, avec la fixation d'une plaque en stumatite ou en alumine autour de la tige et à travers le gros creuset usiné (*Figure I.24*). Ce dernier est creusé à sa base pour permettre un meilleur écoulement du flux gazeux, et donc un renouvellement de l'atmosphère, au niveau de l'échantillon.

La configuration horizontale du four tubulaire est très nettement préférable, dans la mesure où elle élimine ce problème de suspension et permet de synthétiser de nombreux produits en même temps. Ce dernier point est fondamental car, les conditions de chauffage variant légèrement entre deux synthèses et la phosphorescence étant un phénomène lié à la présence de défauts, il est nécessaire de synthétiser tous les produits d'une même série en même temps. Le fluage du tube à haute température est négligeable si l'alumine est de bonne qualité (AL23). Il faut cependant noter que les bouchons thermiques protégeant les brides placées aux extrémités du tube et refroidies par une circulation d'eau doivent être suffisamment grands.

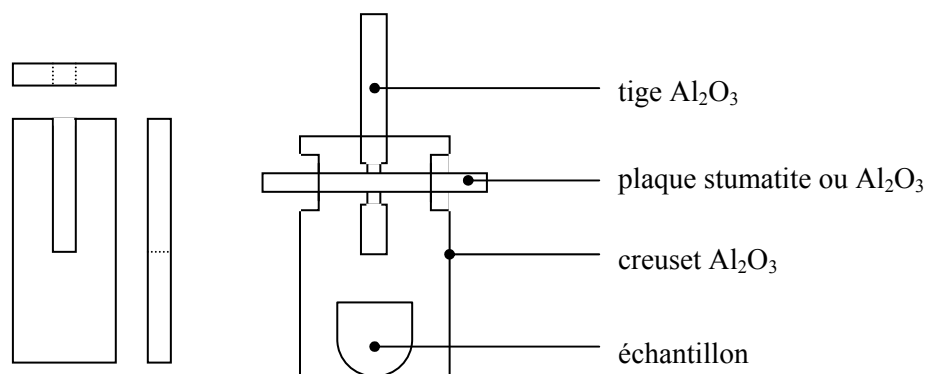


Figure I.24 : Vues de la plaque en stumatite ou en alumine.
Schéma du système de suspension dans le four tubulaire vertical.

3.b. Mesure des propriétés optiques.

3.b.i. Luminescence.

Principe

L'enregistrement de la fluorescence (*Figure I.25*) et de la décroissance lumineuse de la phosphorescence s'effectue sur un **spectrofluorimètre**. Les spectres d'excitation et d'émission de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ sont ici enregistrés respectivement à une émission à 520 nm (maximum du spectre d'émission) et pour une excitation à 310 nm (maximum du spectre d'excitation). Ils sont notés respectivement « m520 » et « x310 ».

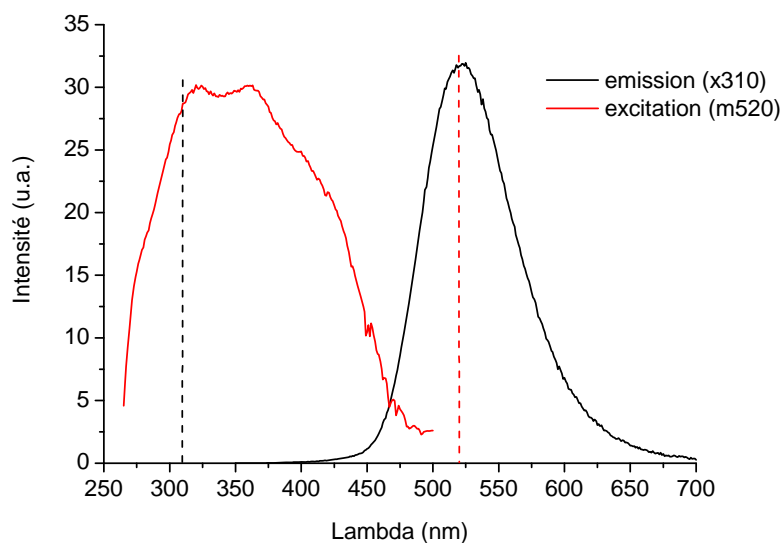


Figure I.25 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$) de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.

Appareillage

Les premières mesures de luminescence ont été réalisées à l'I.C.M.C.B. (Bordeaux) avec l'aide d'Alain Garcia, sur un Fluorolog 2 Jobin Yvon. Les mesures ont rapidement pu être réalisées à l'I.M.N., sur un Fluorolog 3 Jobin Yvon. Le principe des deux appareils est identique (*Figure I.26*).

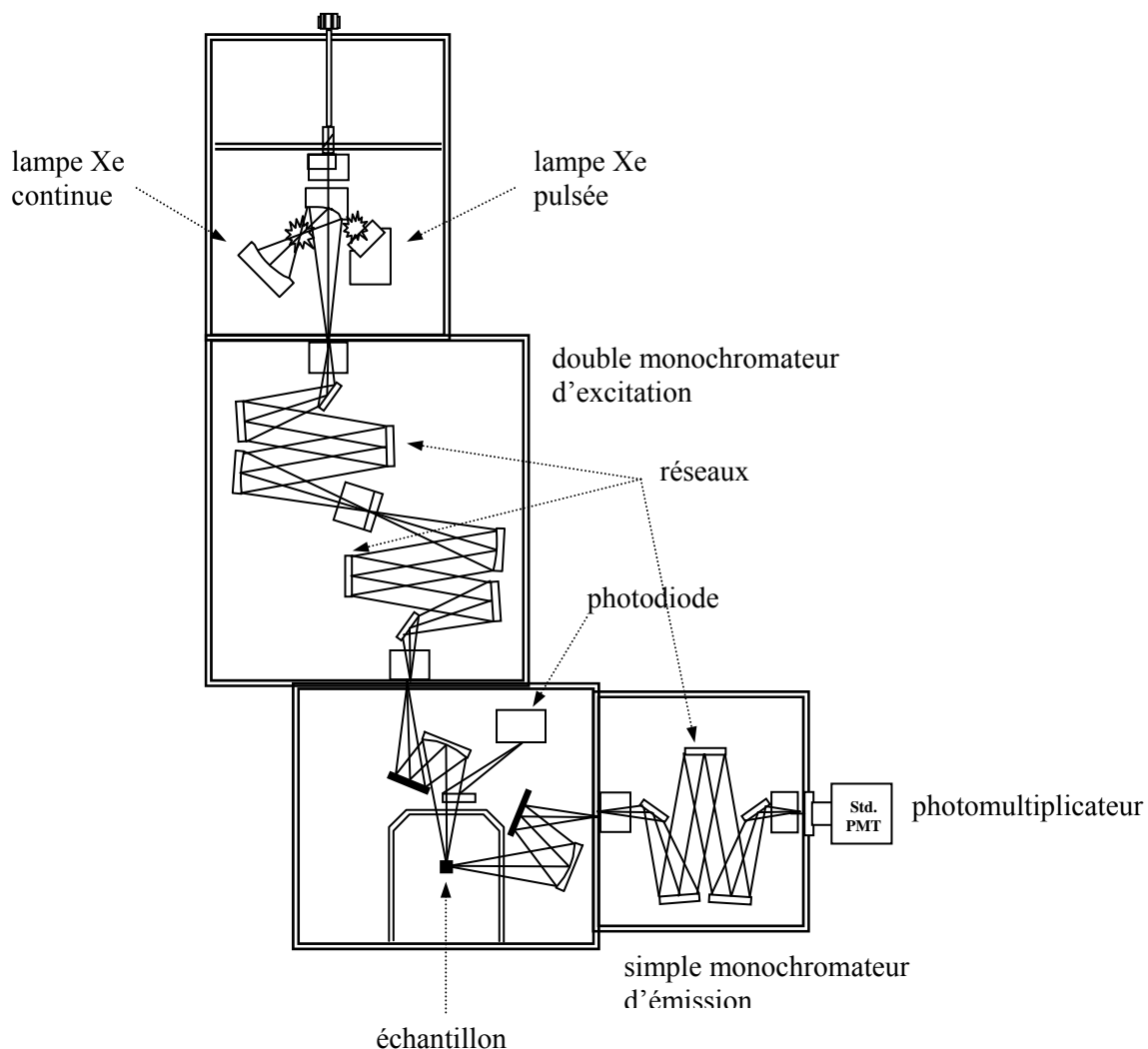


Figure I.26 : Schéma du spectrofluorimètre Fluorolog-3 (configuration "Right Angle").

Une lampe au Xénon de 450 W émet un rayonnement continu de 250 à 800 nm environ (*Figure I.27*). Le rayonnement polychromatique est dirigé grâce à un miroir elliptique dans un premier monochromateur, dit d'excitation. La sélection en longueur d'onde s'effectue grâce à un système de réseaux mobiles, séparant les longueurs d'onde, et de fentes, sur lesquelles sont dirigées les longueurs d'onde sélectionnées. Le rayonnement monochromatique d'excitation obtenu traverse ensuite un miroir semi-transparent, où 10% de l'intensité est prélevée et dirigée vers une photodiode (mesure R). La mesure précise de l'intensité lumineuse arrivant sur l'échantillon est primordiale, car cette intensité, à laquelle est proportionnelle l'intensité d'émission, évolue non seulement en fonction de la longueur

d'onde (*Figure I.27*), mais aussi au cours du temps lors d'une mesure, au cours de la vie de la lampe, et entre deux spectrofluorimètres.

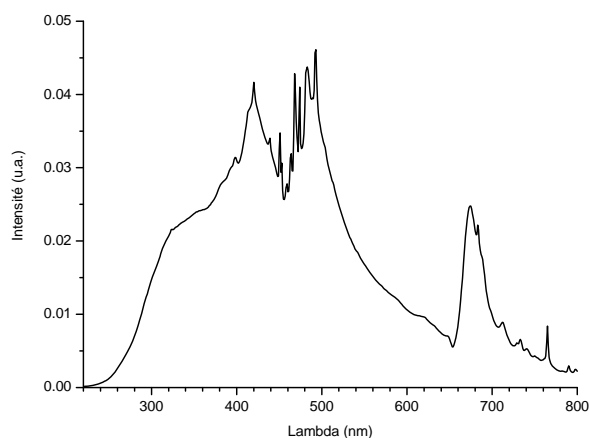


Figure I.27 : *Spectre d'émission de la lampe au Xénon.*

Le rayonnement incident est focalisé sur la surface de l'échantillon, où ont lieu les phénomènes d'absorption et de diffusion. Le prélèvement de la lumière pour les échantillons solides et liquides s'effectue respectivement à 22.5° et 90° du faisceau incident, grâce au basculement d'un miroir en position respectivement "Front Face" ou "Right Angle". Les mesures basse température sont réalisées grâce à une cellule s'adaptant sur le compartiment-échantillon.

Le rayonnement comprenant la luminescence et la réflexion diffuse traverse un second monochromateur, dit d'émission. Le spectrofluorimètre Fluorolog 3 présent à l'I.M.N. est un spectrofluorimètre « 2:1 » (« 2:2 » à l'I.C.M.C.B.), c'est-à-dire qu'il présente un double monochromateur d'excitation (deux réseaux) et un simple monochromateur d'émission. L'intensité du rayonnement monochromatique est mesurée grâce à un **photomultiplicateur** R928 Hamamatsu (mesure S).

Le spectre d'émission peut être enregistré instantanément grâce à un **détecteur CCD** (sans mouvement du réseau du monochromateur d'émission). Cette mesure, réalisée sur un spectrofluorimètre Fluorolog 3 Jobin Yvon à l'I.C.M.C.B. avec l'aide d'Alain Garcia, permet d'observer l'évolution du spectre au cours de la phosphorescence.

Les intensités lumineuses mesurées par la photodiode et le photomultiplicateur peuvent être modulées grâce aux trois fentes présentes dans le monochromateur d'excitation et aux deux fentes dans le monochromateur d'émission. Plus les fentes sont ouvertes, plus le rayonnement est intense, mais plus il est polychromatique et donc imprécis. L'ouverture globale doit permettre de se placer dans la zone de réponse linéaire du photomultiplicateur (10^4 à 3×10^6 cps), tandis que l'ouverture des fentes d'excitation doit permettre une mesure significative de R ($> 0.003 \mu A$). Les intensités mesurées

R et S doivent être corrigées des fonctions d'appareillage des monochromateurs et du photomultiplicateur (mesures R_c et S_c).

Pour ne pas enregistrer l'intense réflexion diffuse passant à travers le monochromateur d'émission à sa longueur d'onde (celle du rayonnement incident) et à ses multiples (harmoniques), un filtre passe-haut est placé après l'échantillon, ou bien l'enregistrement est limité à des domaines situés entre les longueurs d'onde multiples du rayonnement réfléchi (spectre d'émission arrêté avant 620 nm pour une excitation à 310 nm par exemple).

Mesure

Les mesures de luminescence sont réalisées sur poudre ou sur pastille (pour les échantillons irradiés et les mesures à basse température). La poudre est tassée dans la cavité d'un porte-échantillon de façon à obtenir une surface plane dans le plan de focalisation du faisceau incident. L'échantillon pulvérulent est maintenu verticalement grâce à une plaque de Suprasil, présentant une transmission quasiment constante de l'ordre de 90 % entre 200 et 1600 nm.

La tension du photomultiplicateur est fixée à 950 V. Pour les mesures de fluorescence, les largeurs des fentes d'excitation et d'émission sont réglées de manière à avoir une intensité de luminescence maximale de l'ordre de 10^6 cps. Si seule la mesure S_c/R_c est utile, l'enregistrement de S et R permet de vérifier que l'on se trouve dans le domaine de réponse linéaire du photomultiplicateur et de la photodiode.

Afin de pouvoir comparer les mesures réalisées au cours d'une journée, il est nécessaire de fixer solidement le porte-échantillon, pour ne pas changer la distance entre la surface de la poudre et le plan de focalisation. Afin de pouvoir comparer l'ensemble des mesures, il est primordial de calibrer les spectres et les décroissances lumineuses par rapport à l'intensité d'émission d'un composé référence mesurée dans les mêmes conditions expérimentales (placement du porte-échantillon, température...). L'émission due aux transitions 4f-4f du luminophore $Y_2O_3:Eu^{3+}$, stable dans le temps, est pour cela enregistrée à 610.2 nm.

3.b.ii. Thermoluminescence.

Principe

Les mesures de **thermoluminescence (TL)** consistent à exciter un luminophore à basse température, puis à mesurer l'intensité de la luminescence au cours du chauffage. L'énergie thermique augmentant avec la température, les pièges de profondeurs croissantes remplis lors de l'excitation se vident les uns après les autres (*Figure I.28*). On note que seuls les pièges pour lesquels la

recombinaison consécutive au dépiégeage est radiative sont détectés. Par ailleurs, seule la luminescence totale est généralement enregistrée, empêchant de distinguer le(s) centre(s) émetteur(s).

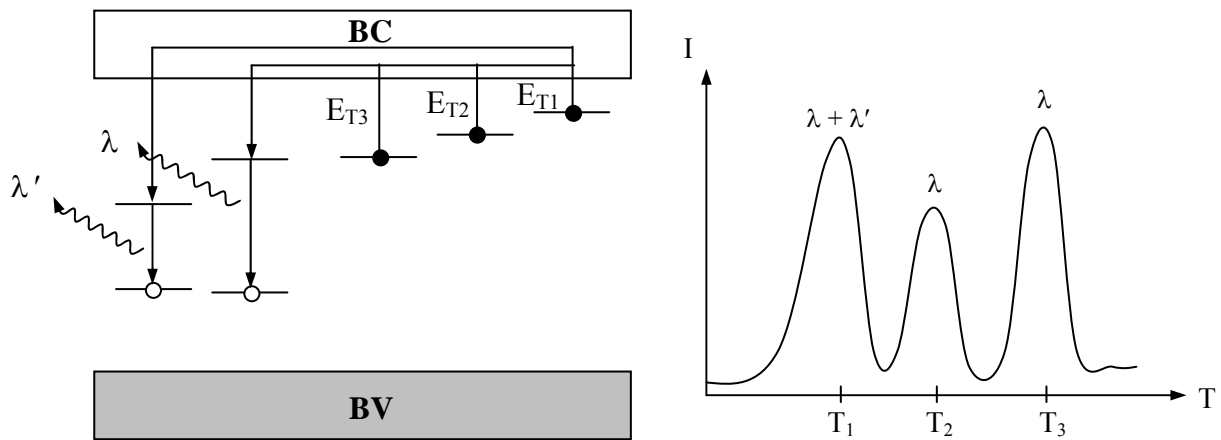


Figure I.28 : *Modélisation du phénomène de thermoluminescence et thermogramme associé.*

La thermoluminescence est une technique majeure pour l'étude de la phosphorescence, car elle permet d'avoir accès aux paramètres suivants :

- **nombre de types de pièges** dans une gamme énergétique, égal au nombre de pics sur le domaine de température correspondant. L'existence de nombreux pièges dans les matériaux phosphorescents étudiés ici empêche toute déconvolution, réalisable seulement pour des cas simples.
- **profondeur des pièges E_T** , liée à la température des pics (d'autant plus élevée que la vitesse de montée en température β est grande),
- **concentration en pièges**, liée à l'intensité des pics,
- **relation piège/activateur**, grâce à l'analyse spectrale des pics (sur la *figure I.28*, l'activateur λ' est associé spécifiquement au piège 1 du fait d'un dépiégeage localisé),
- **ordre de la cinétique de phosphorescence b et facteur de fréquence s** , liés à la forme des pics de thermoluminescence.

La profondeur de piège E_T peut être obtenue de différentes façons. La technique la plus précise est la méthode de la variation de la vitesse de chauffe proposée par Hoogenstraaten, qui tient compte du fait que la température de l'intensité maximale T_m croît avec l'augmentation de la vitesse de montée en température β . On peut également citer la **formule empirique d'Urbach** ($E_T = T(K)/500$), la méthode de la montée initiale de Garlick & Gibson, la technique de la luminescence fractionnaire de

Gobrecht & Hofmann, la méthode de la forme du pic de Chen, la méthode du déclin isotherme de Randall & Wilkins, ainsi que des méthodes de déconvolution informatiques plus ou moins fiables.

Mesure

Les mesures de thermoluminescence sont réalisées au L.P.E.S./C.R.E.S.A. à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, avec l'aide de Philibert Iaconi et Mourad Benabdesselam.

Une très fine couche de l'échantillon pulvérulent (5 mg environ) est déposée par sédimentation dans l'acétone sur une petite pastille métallique. Cette dernière est fixée solidement au porte-échantillon en cuivre, où sont insérés un élément chauffant et un système de circulation d'azote liquide, afin d'assurer un bon contact thermique. Puis, un vide secondaire à 1.5×10^{-4} mbar est réalisé dans l'enceinte afin de ne pas geler l'eau présente sous forme d'humidité.

L'« histoire lumineuse » de l'échantillon, i.e. le remplissage antérieur des pièges par une excitation potentiellement différente de celle utilisée pour la mesure, est préalablement effacée par chauffage. Seuls les pièges se vidant pendant la mesure sont à considérer, et la température maximale de chauffage doit juste être égale à la température maximale d'enregistrement du thermogramme (ici 573 K).

L'échantillon est ensuite refroidi dans l'obscurité jusqu'à la température minimale d'enregistrement du thermogramme (ici 77K, température de l'azote liquide). Puis, les pièges sont remplis à saturation grâce une irradiation UV de 4 W à 254 nm pendant 5 minutes. Un temps de latence de 1 minute permet le dépiégeage des pièges situés avant le début du thermogramme, pouvant influencer sur la position des premiers pics.

La luminescence totale est enregistrée grâce à un photomultiplicateur Hamamatsu XP2018B lors du chauffage à 30 K/min de 77 à 573 K. Un dispositif CCD relié à une fibre optique et à un système dispersif permet éventuellement une analyse spectrale des pics TL.

Interprétation des mesures

L'interprétation des thermogrammes pour la phosphorescence nécessite de savoir quelles températures de pics correspondent à des pièges utiles à une phosphorescence de 30 minutes ou 15 heures. Une mesure de TL a donc été réalisée juste après l'excitation, 30 minutes après et 15 heures après, l'échantillon étant évidemment conservé à température ambiante (*Figure I.29*). On s'aperçoit que l'intensité TL qui donne lieu à une **phosphorescence de 30 minutes et 15 heures est respectivement comprise dans les domaines $[T_{\text{amb}}; 100^{\circ}\text{C}]$ et $[T_{\text{amb}}; 150^{\circ}\text{C}]$.**

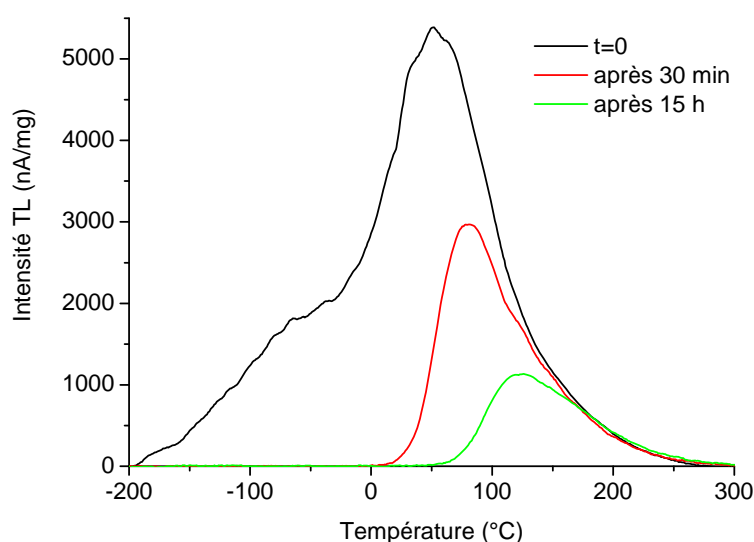


Figure I.29 : Thermogrammes de $(Ca_{0.98}Mg_{0.02})_{0.96}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.01}$ enregistrés juste après l'excitation, 30 minutes après, et 15 heures après.

Le même principe de mesure peut être appliqué avec un dépiégeage non pas dû à l'énergie thermique, mais à un rayonnement électromagnétique (laser IR) d'énergie croissante.

De la même façon que pour la TL, la mesure de **thermoconductivité** (TSC) consiste à enregistrer la conductivité au cours du chauffage du matériau. L'observation fréquente d'un léger décalage des pics TCS vers les hautes températures par rapport aux pics TL est pour le moment expliquée par l'existence de pièges déconnectés thermiquement, i.e. trop profonds pour se vider aux températures considérées ⁶. Mais un autre processus est beaucoup plus réaliste. Le dépiégeage à l'origine de la TL est probablement localisé et s'effectue vers un niveau excité de l'activateur, alors que le passage d'électrons dans la *bc* à l'origine de la TSC nécessite une plus grande énergie (voir Figure I.12).

3.c. Méthodologie et analyse des mesures de luminescence.

3.c.i. Mesure de la luminescence.

Mesure de la fluorescence

La méthodologie employée pour la mesure de la fluorescence est la suivante. Un spectre d'émission préliminaire est tout d'abord enregistré avec une excitation choisie d'après la couleur de l'émission et en tenant compte du décalage de Stokes, ou plus simplement avec une excitation à haute

énergie (300 nm par exemple). Puis, un spectre d'excitation est établi pour chaque maximum du spectre d'émission, pouvant correspondre à des centres luminescents, à des transitions ou à des sites cristallographiques différents. Enfin, un spectre d'émission est enregistré pour chaque maximum de chaque spectre d'excitation.

Le phénomène de piégeage influence bien évidemment les mesures de phosphorescence, mais également les mesures de fluorescence, car le prélèvement de l'intensité excitatrice pour le piégeage et l'émission de phosphorescence vont distordre les spectres d'excitation et d'émission. Le premier paramètre à considérer est l'histoire lumineuse de l'échantillon, i.e. le nombre de pièges préalablement remplis, et donc le nombre d'activateurs émettant déjà en phosphorescence. Les autres paramètres sont le sens d'enregistrement (grandes énergies vers les petites, ou l'inverse), sa vitesse et la puissance de la source. Par exemple, **la luminescence enregistrée instantanément avec un détecteur CCD dès le début de l'excitation sera due uniquement aux activateurs émettant en fluorescence** (les charges n'ont pas le temps de commencer à se dépiéger), alors que la luminescence enregistrée progressivement avec un photomultiplicateur sera due aux activateurs émettant en fluorescence et en phosphorescence. Afin de pouvoir comparer les mesures, les conditions d'enregistrement doivent être toujours les mêmes. Les mesures sont réalisées dans le sens des énergies décroissantes, de telle sorte que les pièges sont saturés dès le début de la mesure, mais que l'émission de phosphorescence est également enregistrée. La vitesse d'enregistrement est de 2 nm/s. Enfin, l'ordre des mesures est : spectre d'émission, puis spectre d'excitation, puis décroissance lumineuse (nécessitant un chargement complet des pièges).

Mesure de la phosphorescence

Les décroissances lumineuses s'enregistrent communément à la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité du spectre d'émission. L'excitation est choisie dans le visible ou le proche UV dans le but de rendre compte du comportement sous excitation naturelle, ou bien dans l'UV dans le but de mesurer une intensité de phosphorescence significative. La mesure est intégrée toutes les secondes.

Il a été vu que les intensités de luminescence sous excitation, I_{lum} , et à la coupure de l'excitation, I_0 , ne sont pas liées. Le rapport I_{lum}/I_0 est même artificiellement augmenté par la mesure, car pendant le temps de comptage des photons (ici 0.5 s), un centre émetteur en fluorescence peut être excité et émettre plusieurs fois. L'obtention d'une intensité de phosphorescence significative après quelques minutes nécessite donc une intensité I_{lum} très importante, qui n'est pas enregistrée pour ne pas aveugler le photomultiplicateur.

Interprétation des mesures de phosphorescence

Aucune rationalisation ne semble avoir été effectuée concernant l'analyse des courbes de phosphorescence. Plusieurs remarques amènent pourtant à des conclusions extrêmement importantes.

Les conditions de synthèse ne sont jamais strictement les mêmes, particulièrement lors du chauffage (débit gazeux variable, échantillons synthétisés en même temps, pollution progressive des fours...). Aussi, les défauts créés dans les échantillons luminescents, et donc les propriétés de phosphorescence, diffèrent légèrement selon les synthèses (*Figure I.30*). Les décroissances de phosphorescence doivent donc être relativisées vis-à-vis de **compositions références** préparées pour chaque série de produits. Par ailleurs, les analyses basées sur les décroissances de phosphorescence et les courbes TL doivent garder un caractère qualitatif.

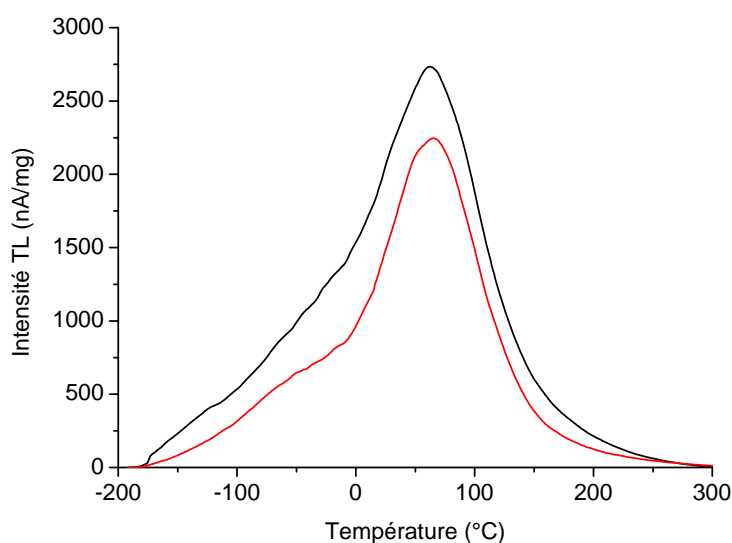


Figure I.30 : *Courbes TL ($\lambda_{exc}=254nm/5'$ - $\beta=30^{\circ}C/min$) de deux échantillons de $Ca_{0.96}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.01}$.*

La déconvolution de la décroissance lumineuse en somme d'exponentielles, comme cela est souvent réalisé, n'est valable que dans le cas idéal d'un repiégeage faible (cinétique du 1^{er} ordre). Ceci n'est pourtant généralement pas le cas, et il faudrait théoriquement déconvoluer en une somme de fonctions en t^{-b} (b compris entre 0.5 et 2). Comme ceci est très difficile, une méthode beaucoup plus simple est employée. Lorsque les composés à comparer présentent des décroissances du même type, la **mesure de l'intensité lumineuse à un temps donné** est suffisante. Lorsque les décroissances sont différentes, la mesure de l'intégrale de la courbe de déclin est nécessaire.

L'enregistrement de la décroissance s'effectuant communément pour une seule longueur d'émission, il est donc implicitement admis que le spectre de luminescence ne varie pas au cours de la phosphorescence, et que cette mesure traduit donc la décroissance de la luminescence totale. En fait, comme il sera vu plus tard, ceci n'est pas nécessairement vrai, et le **changement de forme du spectre d'émission peut même être très important**. La comparaison des décroissances lumineuses de

composés différents est donc potentiellement erronée. Bien que nécessaire, l'enregistrement de la phosphorescence avec un détecteur CCD est cependant difficile à mettre en œuvre et à analyser.

Les décroissances lumineuses sont toujours comparées sans tenir compte de la **perception de l'œil**, mais une émission rouge sera perçue beaucoup moins longtemps qu'une émission verte. La mesure de la luminance permet de rendre compte de cet aspect physiologique. Elle permet également d'établir le temps de déclin selon sa définition industrielle, i.e. lorsque l'intensité vaut 0.32 mcd/m². Ne disposant pas d'un candela-mètre à l'I.M.N., une correspondance a été établie entre l'intensité lumineuse mesurée avec le spectrofluorimètre et la luminance.

3.c.ii. Calcul de la luminance.

La **luminance** L est une unité photométrique rendant compte de l'intensité lumineuse réellement perçue par l'œil. Elle s'exprime comme une densité surfacique d'intensité lumineuse émise par une source étendue dans une direction donnée, soit en candelas par mètre carré (cd/m²), équivalents à des Watts par stéradian×mètre carré. En fluorescence, la luminance se calcule par la relation :

$$L = \sum_{\lambda=380}^{770} n(\lambda) \times 1/T(\lambda) \times h.c/\lambda \times 1/\Delta t \times 1/A \times 1/S \times \Delta\lambda/O \times V(\lambda) \times k \quad (11)$$

avec, L , luminance (cd/m²)

λ , longueur d'onde d'une mesure (m)

Δt , temps d'enregistrement d'une mesure (s)

$n(\lambda)$, nombre de photons comptés par le photomultiplicateur pendant le temps Δt

$T(\lambda)$, transmission du filtre et de la plaque de suprasil

h , constante de Planck, $h = 6.626.10^{-34}$ J.s

c , célérité de la lumière dans le vide, $c = 2.997.10^8$ m.s⁻¹

A , angle solide (st)

S , surface d'échantillon irradiée (m²)

$\Delta\lambda$, différence entre deux longueurs d'onde d'enregistrement (nm)

O , ouverture de la fente d'émission (nm)

k , coefficient de conversion entre les unités radiométriques et photométriques

$V(\lambda)$, coefficient de la courbe d'efficacité visuelle (*Figure I.23*).

L'enregistrement de la fluorescence est réalisé sur des domaines de longueur d'onde correspondant à l'ouverture de la fente d'émission O (0.2 nm par exemple). La luminance totale est donc égale à la somme des intensités lumineuses sur tout le domaine visible (380-760 nm).

La luminance est un flux énergétique. Pour chaque mesure, il faut multiplier le nombre de photons émis par leur énergie, $h.c/\lambda$, puis diviser par le temps de la mesure, Δt (généralement 0.5 s). Le nombre de photons émis est diminué à la traversée de la plaque de suprasil puis du filtre, et il faut donc diviser par cette atténuation (approximativement 93% et 87%, soit 0.8). Le photomultiplicateur mesure directement le nombre de photons émis par le luminophore si le temps d'arrivée entre deux photons est supérieur au temps mort de l'appareil. Ceci est ici vérifié, car la fréquence moyenne de photons mesurés est au maximum de 3.10^6 s^{-1} , alors que la résolution temporelle du R928 Hamamatsu est de 2.10^{-9} s .

La luminance est plus exactement une densité stérangulaire et surfacique de flux énergétique. Il faut donc diviser par l'angle solide sous lequel est vu le photomultiplicateur depuis l'échantillon, A , ainsi que par la surface d'échantillon irradiée, S . La surface est déterminée visuellement suivant l'ouverture de la fente du monochromateur d'excitation (7 mm^2 pour une ouverture de 1 nm par exemple). L'angle solide sous lequel est vu le photomultiplicateur est en réalité l'angle solide sous lequel est vu le premier miroir de prélèvement de la lumière. En effet, si l'on occulte les faibles pertes de lumière dans le monochromateur d'émission, l'intensité lumineuse récoltée par ce miroir est totalement transférée au photomultiplicateur. Avec une surface du miroir $S = 49.6 \text{ cm}^2$ et une distance échantillon-miroir $r = 16.2 \text{ cm}$, l'angle solide est donc ici de $S/r^2 = 0.189$.

Pour faire le lien entre toutes les mesures sur le domaine visible, il faut diviser par le domaine de longueur d'onde d'une mesure, O , et multiplier par l'écart de longueur d'onde séparant deux mesures, $\Delta\lambda$ (généralement 1 nm).

La conversion des unités radiométriques en unités photométriques implique la multiplication par le coefficient de la courbe d'efficacité visuelle, $V(\lambda)$, et un facteur k (introduit pour des raisons historiques), égal à 683 en vision photopique.

La *figure I.31* montre la différence entre le spectre d'émission et la luminance réellement perçue par l'œil pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (luminance totale de 44.6 mCd/m^2).

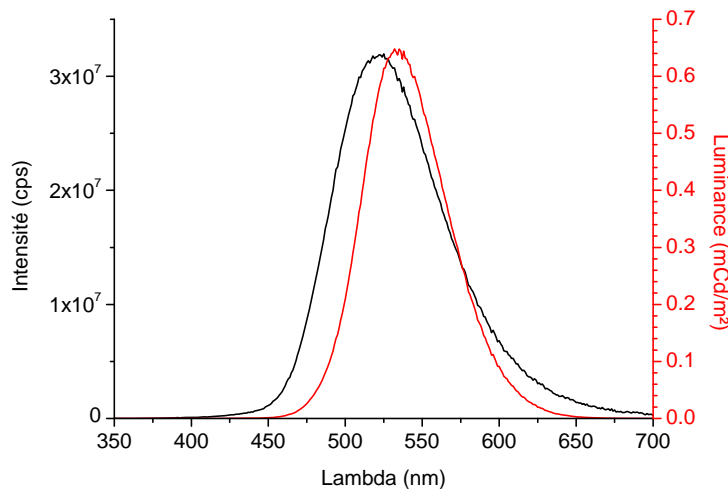


Figure I.31 : Spectre d'émission ($\lambda_{exc}=310\text{nm}$) et luminance calculée de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.

En phosphorescence, la luminance totale peut se calculer à chaque instant en extrapolant, grâce à l'établissement préalable du spectre d'émission, la mesure de luminance à la longueur d'onde d'enregistrement.

Cependant, un premier problème est que la forme du spectre d'émission peut grandement varier au cours du déclin lumineux.

Un second problème est que la sensibilité de l'œil dépend de la l'intensité lumineuse, et donc que la courbe d'efficacité visuelle évolue au cours de la phosphorescence. En effet, la sensibilité de l'œil humain dépend des caractéristiques de transmission de la cornée, du cristallin et des humeurs, mais aussi de la sensibilité des récepteurs optiques de la rétine. Lorsque la luminance est supérieure à environ 1 cd/m^2 , les cônes sont pleinement actifs, et la vision est dite **photopique** ($V(\lambda)$ sur la *figure I.32*). Les différents domaines de sensibilité des cônes R, G et B sont à l'origine de la perception de la couleur. Lorsque la luminance est inférieure à environ 0.01 cd/m^2 , les bâtonnets sont pleinement actifs, et la vision est dite **scotopique** ($V'(\lambda)$ sur la *figure I.31*). L'existence d'un seul type de bâtonnet implique que les très faibles luminances, comme en fin de phosphorescence, sont perçues seulement selon des niveaux de gris. Lorsque la luminance est comprise entre 0.01 et 1 cd/m^2 , les bâtonnets et les cônes sont partiellement actifs, et la vision est dite **mésopique** (courbe intermédiaire entre $V(\lambda)$ et $V'(\lambda)$).

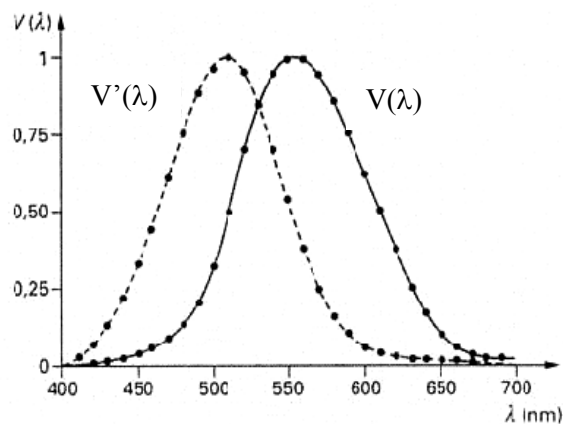


Figure I.32 : Courbes d'efficacité lumineuse pour la vision photopique $V(\lambda)$ et scotopique $V'(\lambda)$.

Le calcul de la luminance en phosphorescence n'est donc valable que lors les premières minutes du déclin, et que si la forme du spectre d'émission varie peu.

Conclusions du chapitre I

La luminescence est une émission lumineuse résultant de la relaxation radiative d'états excités, due à des ions isolés appelés activateurs ou à la matrice elle-même. Son intensité peut décroître avec une température ou une concentration en activateurs trop élevés.

La phosphorescence est une émission lumineuse perdurant après l'arrêt de l'excitation. Elle se distingue de la fluorescence par l'existence d'un phénomène de piégeage des porteurs de charge formés lors de l'excitation. Les pièges sont des défauts ponctuels ou étendus introduisant des niveaux discrets dans la bande interdite de luminophores semi-conducteurs ou isolants. Une profondeur de piège de l'ordre de 0.7 eV permet un dépiégeage très progressif des charges grâce à l'énergie thermique à température ambiante, et peut donc donner lieu à une phosphorescence de plusieurs heures. Une profondeur de l'ordre de 0.5 eV accélère légèrement le dépiégeage, et la phosphorescence est alors moins longue mais plus intense. Une profondeur inférieure à 0.2 eV conduit à un temps de fluorescence avec un mécanisme de phosphorescence. Une profondeur de l'ordre de 1.5-2 eV nécessite un chauffage ou un laser pour dépiéger les charges.

Si ce modèle général est bien connu, les processus précis (localisation du piégeage...) et les paramètres influant sur la phosphorescence (profondeur des pièges, température, concentrations en activateurs et en pièges, temps d'excitation, longueur d'onde d'émission, taille des particules...), sont mal définis. Les mécanismes de phosphorescence dans les différents luminophores sont par ailleurs tous inconnus. Le premier objectif de la thèse est donc la compréhension du phénomène.

Du fait des piètres performances du seul matériau disponible avant 1995 ($\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$), l'intérêt porté à la phosphorescence est longtemps resté confidentiel. La découverte récente de matrices émettant pendant plusieurs heures ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{B}^{3+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$) rend cependant désormais possibles de nombreuses applications, combinant généralement amélioration de la sécurité et économie d'énergie. Le marché étant très important, le second objectif de la thèse est donc la découverte de nouveaux matériaux pour le partenaire industriel de cette thèse, Rhodia Electronics and Catalysis.

Au contraire de ce qui est actuellement réalisé, les mesures de phosphorescence devraient en théorie impliquer la synthèse de compositions références pour chaque série de produits, une déconvolution des décroissances par une somme de fonctions en t^{-b} , ainsi qu'une prise en compte de la sensibilité de l'œil (à travers la luminance) et du changement de forme du spectre d'émission au cours du déclin lumineux (grâce à un enregistrement CCD).

Références

- ¹ S. Shionoya, W. Yen, Phosphor handbook, CRC Press, New York, 1999
- ² E. Becquerel, *C. R. Acad. Sci.*, 62 (1866) 999
- ³ Y. Murayama, Y. Aoki, N. Takeuchi, T. Matsuzawa, U.S. Patent No. 5,424,006 (1995)
- ⁴ G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescence materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- ⁵ K. Nassau, The physics and chemistry of color, Wiley-Interscience, New York, 1983
- ⁶ S. McKeever, Thermoluminescence of solids, Cambridge Press University, Cambridge, 1988
- ⁷ F. Agullo-Lopez, C.A. Catlow, P.D. Townsend, Point defects in materials, Academic Press, Londres, 1988
- ⁸ J. Pecker, La nouvelle astronomie, Hachette, Paris, 1971
- ⁹ K. Tanaka, T. Murata, K. Morinaga, *Shigen-to-Sozai*, 114 (1998) 965
- ¹⁰ J. Bodi, A. Burgess, *communication, Nemoto*
- ¹¹ <http://www.nemoto.com>
- ¹² T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, T. Matsuzawa, *J. Cryst. Growth*, 183 (1998) 361
- ¹³ R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, *J. Lum.*, 85 (1999) 149
- ¹⁴ D. Jia, W. Yen, *J. Lum.*, 101 (2003) 115
- ¹⁵ D. Jia, W. Yen, *J. Electrochem. Soc.*, 150(3) (2003) H61
- ¹⁶ X. Wang, D. Jia, W. Yen, *J. Lum.*, 102 (2003) 34
- ¹⁷ D. Jia, X. Wang, W. Jia, W. Yen, *J. Appl. Phys.*, 93(1) (2003) 148
- ¹⁸ D. Jia, X. Wang, E. van der Kolk, W. Yen, *Opt. Comm.*, 204 (2002) 247
- ¹⁹ H. Nakagawa, K. Ebisu, M. Zhang, M. Kitaura, *J. Lum.*, 102-103 (2003) 590
- ²⁰ D. Jia, X. Wang, W. Yen, *Chem. Phys. Lett.*, 363 (2002) 241
- ²¹ Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, *Mater. Lett.*, 51 (2001) 14
- ²² C. Chang, D. Mao, J. Shen, C. Feng, *J. Alloys Comp.*, 348 (2003) 224
- ²³ N. Kodama, T. Takahashi, M. Yamaga, Y. Tanii, J. Qiu, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 75(12) (1999) 1715
- ²⁴ N. Kodama, Y. Tanii, M. Yamaga, *J. Lum.*, 87-89 (2000) 1076
- ²⁵ J. Zhang, Z. Zhang, T. Wang, W. Hao, *Mat. Lett.*, 57 (2003) 4315
- ²⁶ H. Matsui, C. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, X. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, 147(12) (2000) 4692
- ²⁷ T. Jüstel, H. Bechtel, W. Mayr, D. Wiechert, *J. Lum.*, 104 (2003) 137
- ²⁸ Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, X. Wang, J. Zhang, Z. Zheng, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 683
- ²⁹ Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, C. Nan, *J. Alloys Comp.*, 348 (2003) 76
- ³⁰ L. Jiang, C. Chang, D. Mao, *J. Alloys Comp.*, 360 (2003) 193
- ³¹ Y. Lin, C. Nan, X. Zhou, J. Wu, H. Wang, D. Chen, S. Xu, *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003) 860

-
- ³² K. Toda, Y. Imanari, T. Nonogawa, J. Miyoshi, K. Uematsu, M. Sato, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 110(4) (2002) 283
- ³³ L. Jiang, C. Chang, D. Mao, C. Feng, *Opt. Mater.*, 27(1) (2004) 51
- ³⁴ Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, X. Wang, J. Zhang, *J. Mater. Sc. Lett.*, 20 (2001) 1505
- ³⁵ B. Liu, C. Shi, M. Yin, L. Dong, Z. Xiao, *J. Alloys Comp.*, 387 (2004) 65
- ³⁶ L. Jiang, C. Chang, D. Mao, C. Feng, *J. Alloys Comp.*, 377 (2004) 211
- ³⁷ L. Jiang, C. Chang, D. Mao, B. Zhang, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 1825
- ³⁸ B. Lei, Y. Liu, Z. Ye, C. Shi, *J. Lum.*, 109 (2004) 215
- ³⁹ B. Lei, Y. Liu, J. Liu, Z. Ye, C. Shi, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1333
- ⁴⁰ N. Kodama, N. Sasaki, M. Yamaga, Y. Masui, *J. Lum.*, 94-95 (2001) 19
- ⁴¹ N. Kodama, N. Sasaki, M. Yamaga, Y. Masui, *Rad. Eff. Def. Sol.*, 157 (2002) 915
- ⁴² M. Yamaga, Y. Tani, N. Kodama, T. Takahashi, M. Honda, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 235108
- ⁴³ Y. Wang, Z. Wang, P. Zhang, Z. Hong, X. Fan, G. Qian, *Mater. Lett.*, 58(26) (2004) 3308
- ⁴⁴ J. Fu, *Electrochem. Solid State Lett.*, 3(7) (2000) 350
- ⁴⁵ J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(1) (2002) 255
- ⁴⁶ J. Zhang, Z. Zhang, T. Wang, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 768
- ⁴⁷ Y. Lin, C. Nan, N. Cai, X. Zhou, H. Wang, D. Chen, *J. Alloys Comp.*, 361 (2003) 92
- ⁴⁸ J. Wang, S. Wang, Q. Su, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 895
- ⁴⁹ J. Wang, Q. Su, S. Wang, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7(7) (2004) J23
- ⁵⁰ J. Wang, S. Wang, Q. Su, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2569
- ⁵¹ M. Otero, *Optica Pura Aplicada*, 12 (1979) 23
- ⁵² K. Uheda, T. Maruyama, H. Takizawa, T. Endo, *J. Alloys Comp.*, 262-263 (1997) 60
- ⁵³ M. Lammers, J. Severin, G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.*, 134(9) (1987) 2356
- ⁵⁴ M. Iwasaki, D. Nam Kim, K. Tanaka, T. Murata, K. Morinaga, *Sc. Tech. Adv. Mater.*, 4 (2003) 137
- ⁵⁵ K. Toda, Y. Imanari, M. Sato, *Kidorui*, 36 (2000) 240
- ⁵⁶ X. Liu, L. Ma, J. Jiang, *Lum. Display Devices*, 4 (1982) 44
- ⁵⁷ S. Yi, Y. Liu, J. Zhang, *Chem. J. Chin. Univ.*, 25(8) (2004) 1400
- ⁵⁸ M. Royce, S. Matsuda, H. Tamaki, U.S. Patent No. 5,650,094 (1997)
- ⁵⁹ T. Takayama, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, *J. Cryst. Growth*, sous presse
- ⁶⁰ Y. Murazaki, K. Arai, K. Ichinomiya, *technical report, Technical division of Japan Chem. Ltd.*, 1996
- ⁶¹ X. Wang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, *Mater. Chem. Phys.*, 80 (2003) 1
- ⁶² J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, T. Wang, *Ceram. Int.*, 30 (2004) 225
- ⁶³ B. Lei, Y. Liu, G. Tang, Z. Ye, C. Shi, *Mater. Chem. Phys.*, 87 (2004) 227
- ⁶⁴ B. Lei, Y. Liu, G. Tang, Z. Ye, C. Shi, *Chem. J. Chin. Univ.*, 24(5) (2003) 782
- ⁶⁵ C. Kang, R. Liu, J. Chang, B. Lee, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3966

-
- ⁶⁶ P. Zhang, Z. Hong, M. Wang, X. Fang, G. Qian, Z. Wang, *J. Lum.*, 113 (2005) 89
- ⁶⁷ W. Hoogenstraaten, H. Klasens, *J. Electrochem. Soc.*, 100(8) (1953) 366
- ⁶⁸ D. Jia, W. Jia, D. Evans, W. Dennis, H. Liu, J. Zhu, W. Yen, *J. Appl. Phys.*, 88(6) (2000) 3402
- ⁶⁹ D. Jia, J. Zhu, B. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 147(1) (2000) 386
- ⁷⁰ D. Jia, J. Zhu, B. Wu, *J. Lum.*, 91 (2000) 59
- ⁷¹ C. Guo, C. Zhang, Y. Lü, Q. Tang, Q. Su, *Phys. Stat. Sol. A*, 201(7) (2004) 1588
- ⁷² K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, C. Miura, Y. Shimomura, N. Kijima, M. Shimada, *J. Mater. Sc. Lett.*, 20 (2001) 1753
- ⁷³ J. Qiu, M. Kawasaki, K. Tanaka, Y. Shimizugawa, K. Hirao, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(9) (1998) 1521
- ⁷⁴ J. Qiu, Y. Shimizugawa, K. Kojima, K. Tanaka, K. Hirao, *J. Mater. Res.*, 16(1) (2001) 88
- ⁷⁵ J. Qiu, K. Hirao, *Solid State Comm.*, 106(12) (1998) 795
- ⁷⁶ Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, J. Zhang, Q. Chen, *Mater. Sc. Eng.*, B86 (2001) 79
- ⁷⁷ M. Yamazaki, Y. Yamamoto, S. Nagahama, N. Sawanobori, M. Mizuguchi, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Sol.*, 241 (1998) 71
- ⁷⁸ M. Yamazaki, K. Kojima, *Solid State Comm.*, 130 (2004) 637
- ⁷⁹ T. Kinoshita, M. Yamazaki, H. Kawazoe, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 86(7) (1999) 3729
- ⁸⁰ H. Hosono, T. Kinoshita, H. Kawazoe, M. Yamazaki, Y. Yamamoto, N. Sawanobori, *J. Phys. Condens. Matter*, 10 (1998) 9541
- ⁸¹ T. Kinoshita, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Sol.*, 274 (2000) 257
- ⁸² C. Li, Q. Su, S. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 1443
- ⁸³ M. Komatsu, K. Uheda, H. Takizawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C. Wang, M. Mitomo, *Kidorui*, 36 (2000) 258
- ⁸⁴ J. Qiu, N. Wada, F. Ogura, K. Kojima, K. Hirao, *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 2561
- ⁸⁵ J. Qiu, K. Miyauchi, Y. Kawamoto, N. Kitamura, J. Qiu, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 81(3) (2002) 394
- ⁸⁶ J. Qiu, A. Makishima, *Sc. Tech. Adv. Mater.*, 4 (2003) 35
- ⁸⁷ T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Maruyama, *J. Electrochem. Soc.*, 143(8) (1996) 2670

II – Compréhension des mécanismes de phosphorescence

Aucun des mécanismes de phosphorescence reportés dans la littérature pour les différents matériaux connus n'a été réellement prouvé. Le premier objectif de la thèse est donc l'établissement de ces mécanismes. Le fait qu'aucune expérience n'apporte de preuves directes impose de disposer d'un grand nombre d'observations, ce qui amène à considérer dans un premier temps les deux matériaux les plus étudiés, le plus ancien ($\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$) et le plus performant ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$).

Le mécanisme de $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ est principalement étudié à l'aide de calculs de structure électronique. Cette étude théorique vise en premier lieu à mettre en évidence le rôle des différents dopants introduits dans la matrice en vue de propriétés de fluorescence ($\text{Al}^{3+}, \text{Cl}^-$) ou de phosphorescence (Co^{2+}).

Le mécanisme de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ est tout d'abord étudié au travers des très nombreuses publications référant à la phosphorescence de ce composé ou de matrices semblables (i.e. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{B}^{3+}$ et $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$). Des expériences complémentaires permettent de combler certaines données manquantes.

L'ensemble des mécanismes de phosphorescence est finalement considéré au travers des lois générales dégagées lors de l'étude des deux premiers luminophores. Il faut noter que des observations complétant ces mécanismes seront apportées dans le chapitre III.

Les mécanismes de fluorescence de ZnS:Cu^+ , luminophore vert très utilisé, et de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ sont également discutés. Afin d'expliquer les différents processus de fluorescence et de phosphorescence, un nouveau modèle concernant l'agglomération et la stabilisation des défauts est proposé. Certaines implications de ce modèle au-delà du domaine de la phosphorescence sont exposées, notamment pour la fluorescence du très important luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$.

1. Mécanisme de phosphorescence de $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$.

1.a. Description et intérêt des calculs de structure électronique.

La principale inconnue dans l'établissement des mécanismes de phosphorescence est la nature des pièges actifs en phosphorescence. On dispose néanmoins d'un renseignement important, la profondeur de piège utile à la phosphorescence, qui est de l'ordre de 0.5-0.7 eV. Le positionnement des niveaux discrets associés aux défauts ponctuels dans la *bi* grâce à des **calculs de structure électronique** devrait donc en théorie permettre de repérer les pièges potentiels. Cependant, un premier problème est la diversité de défauts, potentiellement complexes, à considérer. Un second problème concerne la caractéristique première des défauts, i.e. leur éloignement les uns des autres. Les distances permettant aux défauts de ne pas interagir impliquent des mailles très grandes (de l'ordre de 100

atomes) et nécessitent des temps de calculs très longs. Un troisième problème est la sous-estimation du gap avec les codes de calcul utilisés, car on peut envisager que les niveaux discrets responsables du piégeage soient occultés par les bandes.

Le plus ancien matériau phosphorescent, $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$, présente l'avantage d'avoir une matrice composée de seulement deux types d'atomes, occupant chacun un seul site. Le nombre de défauts à considérer (lacunes, substitutions) est donc limité. Par ailleurs, l'existence de différents co-dopants ayant une grande influence sur la durée de la luminescence (Co^{2+} , Al^{3+} , Cl^-) laisse espérer une meilleure compréhension du mécanisme de phosphorescence au travers du rôle de ces défauts. Des calculs de structure électronique ont donc tout d'abord été entrepris sur ce matériau, grâce à deux campagnes menées sur un IBM SP3-Power 4 parallélisé de l'I.D.R.I.S. (Institut du développement et des Ressources en Informatique Scientifique) à Orsay.

Les calculs de structure électronique consistent dans un premier temps à optimiser la géométrie des systèmes chimiques par minimisation de l'énergie. Puis, l'énergie précise du système, la structure électronique avec la participation de chaque orbitale atomique, ainsi que des propriétés électriques, magnétiques ou optiques, peuvent être déterminées.

Deux codes de calculs, basés sur le formalisme de la **DFT** (théorie de la fonctionnelle de densité), ont été utilisés ici : le code **VASP** (Vienna Ab-initio Simulation Package), utilisant uniquement des ondes planes pour décrire la densité électronique ρ , et le code **WIEN2K**, utilisant des fonctions atomiques au niveau des atomes et des ondes planes entre. Le code VASP est légèrement moins précis, mais permet des calculs beaucoup plus rapides et sur des plus grandes mailles. C'est donc celui qui est principalement utilisé ici. Le potentiel électrostatique créé par les atomes est ici décrit par des **PAW** (Projector Augmented Wave), qui tiennent compte des électrons de cœur et de valence de manière plus réaliste que les Pseudo-Potentiels PP. L'échange et corrélation entre les électrons est traité dans le cadre de la **GGA** (Approximation des Gradients Généralisés), qui tient compte du gradient de la densité (au contraire de l'Approximation de la Densité Locale LDA).

Les principaux paramètres des calculs réalisés avec les codes VASP et WIEN2K sont :

- la précision de la base d'ondes planes (ENCUT ou RKMAX),
- le nombre de points-k dans la zone irréductible de Brillouin,
- la différence d'énergie entre deux cycles électroniques à atteindre (10^{-4} eV),
- la force exercée sur les atomes à atteindre au cours de l'optimisation des positions atomiques (0.03 eV/Å).

Il faut noter que le positionnement en énergie des niveaux discrets et des bandes n'est pas extrêmement précis, et l'analyse des résultats doit donc garder un caractère qualitatif. Les différences d'énergie déterminées au cours de l'étude de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ ne donnent ainsi accès qu'à des ordres de grandeur, et non à des valeurs absolues.

1.b. Structure et luminescence de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$.

Structure

Les deux variétés cristallographiques de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$, la phase blende basse température (cubique, $F\bar{4}3m$, $a = 5.345 \text{ \AA}$ ⁸⁸) et la phase würtzite haute température (hexagonale, $P6_3mc$, $a = 3.811 \text{ \AA}$, $c = 6.234 \text{ \AA}$ ⁸⁹), sont phosphorescentes ¹. Bien que la variété würtzite soit celle habituellement commercialisée ⁹⁰, la phase cubique a été choisie pour les calculs afin de simplifier la représentation spatiale des défauts. La structure de la **blende**, de même que la structure de la würtzite, consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres $[\text{ZnS}_4]$ reliés par les sommets, avec des distances Zn-S de 2.36 \AA (Figure II.1).

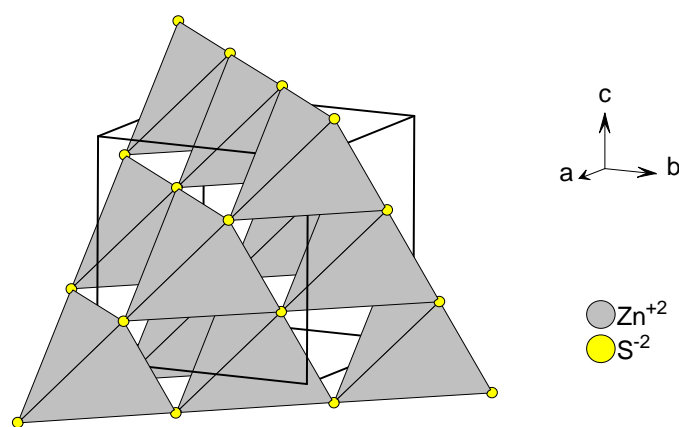


Figure II.1 : Structure de ZnS blende.

Structure électronique

Les calculs de structure électronique menés avec le code VASP ($\text{ENCUT} = 500 \text{ eV}$, 8 atomes, 4 points-k irréductibles) pour ZnS montrent que la bv et la bc sont construites respectivement sur les orbitales 3p du soufre, et 4s et 4p du zinc (Figure II.2). Le gap calculé est de 2.3 eV , contre 3.7 eV expérimentalement ¹ (3.8 eV pour la würtzite). Cette grande sous-estimation pourrait s'avérer problématique pour l'observation de certains niveaux discrets présents à l'intérieur de la bi , mais le gap mesuré à 3.3 eV sans la queue de la bc peut laisser espérer que tous les niveaux seront visibles.

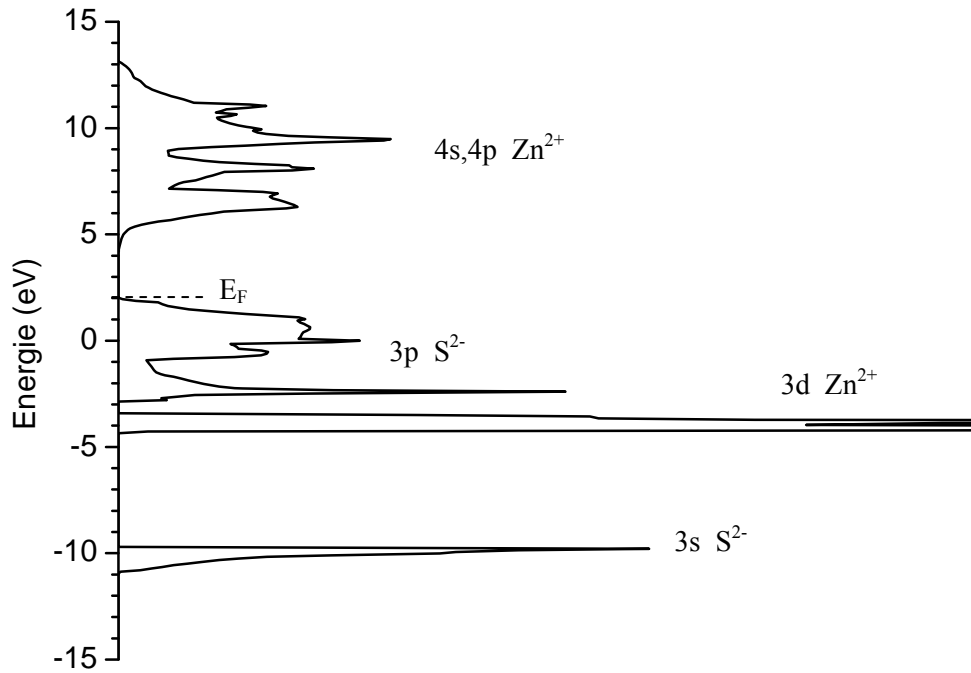


Figure II.2 : Structure électronique de ZnS blende.

Luminescence

La luminescence de ZnS:Cu est due au cuivre, qui existe sous sa forme réduite Cu^+ en raison de l'environnement soufré. L'irradiation UV-visible permet les transitions $\text{Cu} \rightarrow bc$ et $bv \rightarrow bc$, avec dans le second cas une migration des trous formés dans la bv jusqu'aux niveaux 3d de Cu^+ situés dans le bas de la bi ¹. Le cuivre est alors oxydé en Cu^{2+} . La nature des désexcitations radiatives (Figure II.3) n'est toujours pas clairement établie¹, et les attributions des quatre émissions observées sont pour l'instant les suivantes :

- **G-Cu**, située dans le vert (vers 520-540 nm), serait due à une transition depuis un niveau donneur peu profond (Al^{3+} lors du co-dopage) vers les niveaux 3d de Cu ⁹¹,
- **B-Cu**, située dans le bleu (vers 450-470 nm), serait associée à une transition $bc \rightarrow \text{Cu}$ ⁹² ou à une transition $\text{Cu interstitiel} \rightarrow \text{Cu}$ en substitution⁹³,
- **R-Cu**, située dans le rouge (vers 600-700 nm), serait due à une transition depuis un niveau donneur profond ($\text{V}_s^{\circ\circ}$) vers Cu ⁹⁴,
- **SA** (self-activated), située dans le bleu (vers 470-480 nm), serait associée à une transition depuis un niveau donneur (Al^{3+} lors du co-dopage) vers une lacune V_{Zn} ⁹⁵.

Les émissions des variétés blende et würtzite diffèrent juste de quelques nanomètres, liés à la différence de gap de 0.08 eV¹. L'extinction par concentration intervient à partir de 0.1 % atomique⁹⁵.

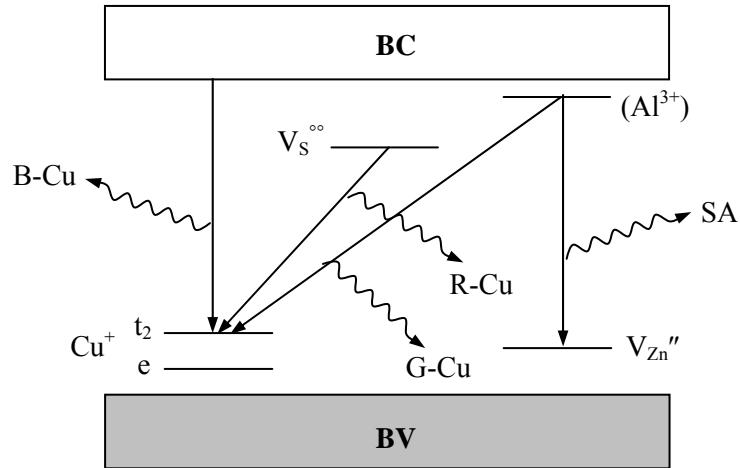


Figure II.3 : Transitions radiatives proposées dans la littérature pour ZnS:Cu⁺.

Les spectres de fluorescence d'un échantillon commercial phosphorescent de ZnS:Cu⁺ würtzite fourni par Rhodia ont été mesurés (*Figure II.4*). On note clairement la présence de deux pics d'émission, qu'une déconvolution en énergie situe à 463 et 539 nm (*Figure II.5*). On retrouve donc les deux émissions B-Cu et G-Cu, avec une prépondérance de l'émission verte. L'absence de l'émission R-Cu pourra être expliquée lors de l'étude des mécanismes de fluorescence.

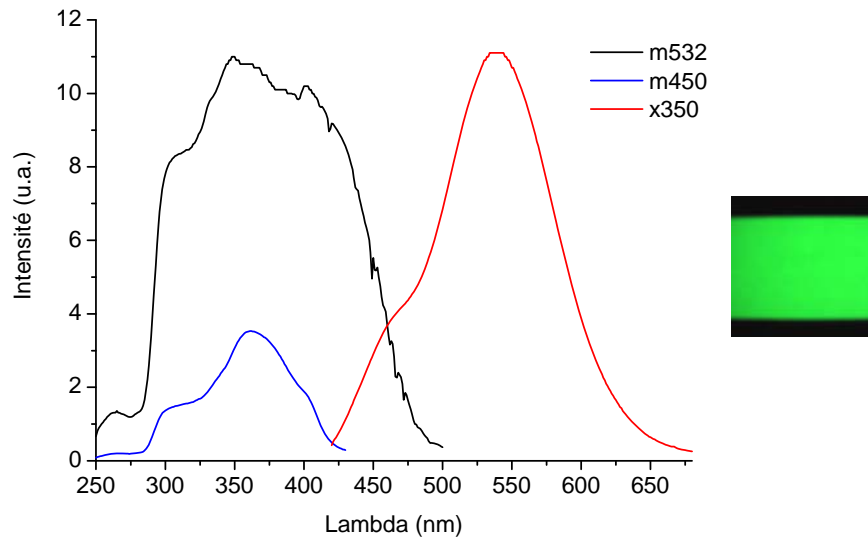


Figure II.4 : Spectres d'excitation ($\lambda_{ém}=450$ et $532nm$) et d'émission ($\lambda_{exc}=350nm$) de ZnS:Cu⁺ würtzite. Couleur de l'émission lumineuse.

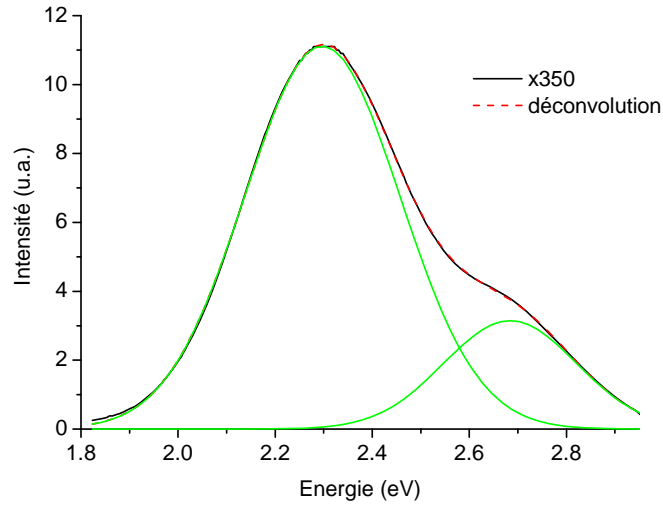


Figure II.5 : Déconvolution en énergie du pic d'émission ($\lambda_{exc}=350nm$) de $ZnS:Cu^+$ würtzite.

L'émission du luminophore $ZnS:Cu^+$ peut s'effectuer selon un **temps de fluorescence**, particulièrement lors du co-dopage par Al^{3+} ou Cl^- , ou de **phosphorescence**, particulièrement lors du co-dopage par Co^{2+} . Le placement en énergie des niveaux discrets associés à ces co-dopants et à $V_S^{\circ\circ}$ (existant sans co-dopage et avec Co^{2+}) par des calculs de structure électronique peut aider à comprendre le rôle de ces défauts, et par extension, le mécanisme de phosphorescence.

1.c. Structures électroniques de $ZnS:Cu,X$ ($X=Al,Cl,Co,V_S$).

Des calculs de structure électronique ont été menés avec le code VASP (ENCUT = 500 eV, 64 atomes, 4 points-k irréductibles) pour $ZnS:Cu^+,X$ ($X=Al^{3+},Cl^-,Co^{3+},V_S^{\circ\circ}$). La distance minimale entre les dopants est de 7 Å, et les concentrations en dopants sont de l'ordre de 3% atomique.

Relaxation structurale

Bien que l'espèce stable dans le luminophore soit Co^{2+} , les co-dopants cationiques considérés sont Al^{3+} et Co^{3+} , afin de compenser le défaut de charge induit par la substitution $Cu^+ \leftrightarrow Zn^{2+}$. La différence en énergie des orbitales 3d de Co^{3+} ($3d^6$) par rapport à celles plus remplies de Co^{2+} ($3d^7$) ne doit pas être très importante. La relaxation de la structure autour de Cu^+ , Al^{3+} ou Co^{3+} est faible (*Tableau II.1*), et s'explique grâce aux différences de taille et d'électronégativité avec Zn^{2+} . Pour Cu^+ et Co^{3+} , la plus grande électronégativité augmente la covalence de la liaison avec le soufre, et diminue donc la distance interatomique. Pour Al^{3+} , la très petite taille du cation compense largement la plus petite électronégativité.

Le co-dopage par Cl^- entraîne une relaxation un peu plus importante (*Tableau II.1*), due à une beaucoup plus grande électronégativité de l'ion par rapport à S^{2-} .

	Zn^{2+}	Cu^+	Co^{3+}	Al^{3+}	S^{2-}	Cl^-
$d_{\text{M-X}} (\text{\AA})$	2.36	2.31	2.22	2.29	2.36	2.61
$r (\text{\AA})$ en coordinence IV ⁹⁶	0.60	0.60	0.58	0.39	1.84	1.81
électronégativité de Pauling ⁹⁷	1.65	1.90	1.88	1.61	2.58	3.16

Tableau II.1 : Relaxation des distances interatomiques dans $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{X}$ ($\text{X}=\text{Co},\text{Al},\text{Cl}$).

Lorsqu'aucun co-dopant n'est ajouté dans le luminophore, l'équilibre des charges impose la formation d'une lacune de soufre $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ pour deux ions Cu^+ . Deux positions de la lacune par rapport au cuivre ont été envisagées : dans la sphère de coordination ($d_{\text{Cu-V}}=2.36 \text{ \AA}$) et en second voisin ($d_{\text{Cu-V}}=4.51 \text{ \AA}$). La relaxation de la structure autour de la lacune est évidemment beaucoup plus importante qu'avec les dopants, car les cations situés autour de la lacune s'en écartent pour se placer en environnement triangulaire (*Figure II.6*). Dans le cas où la lacune est dans la sphère de coordination du cuivre, on trouve donc dans la structure des ions Cu^+ en environnement tétraédrique ($d_{\text{Cu-S}}=2.33 \text{ \AA}$) et triangulaire ($d_{\text{Cu-S}}=2.23 \text{ \AA}$).

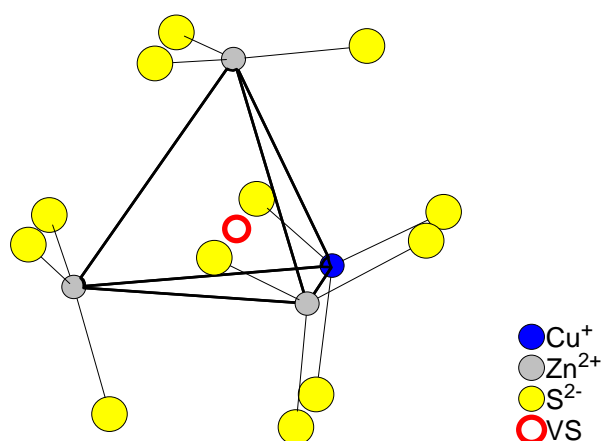


Figure II.6 : Relaxation structurale autour de $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ dans $\text{ZnS}:2\text{Cu}^+,\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ ($d_{\text{Cu-V}}=2.36 \text{ \AA}$).

Structures électroniques

Les calculs confirment que les niveaux t_2 et e de Cu^+ ($3d^{10}$) en environnement tétraédrique se placent dans le bas de la *bi* (*Figure II.7*). Quel que soit le co-dopant, le niveau t_2 est situé à environ 0.9 eV au-dessus de la *bv*, valeur largement inférieure à celles auparavant obtenues dans le cadre de

calculs LMTO(DFT) et Hartree-Fock pour la phase würtzite, de 1.5 à 3.3 eV^{90,98}. Elle paraît pourtant beaucoup plus en accord avec la réalité, où la valeur du gap retranchée de l'énergie d'excitation de l'émission B-Cu (*a priori* associée à la transition $bc \rightarrow t_2$ Cu) est de l'ordre de 0.9 eV.

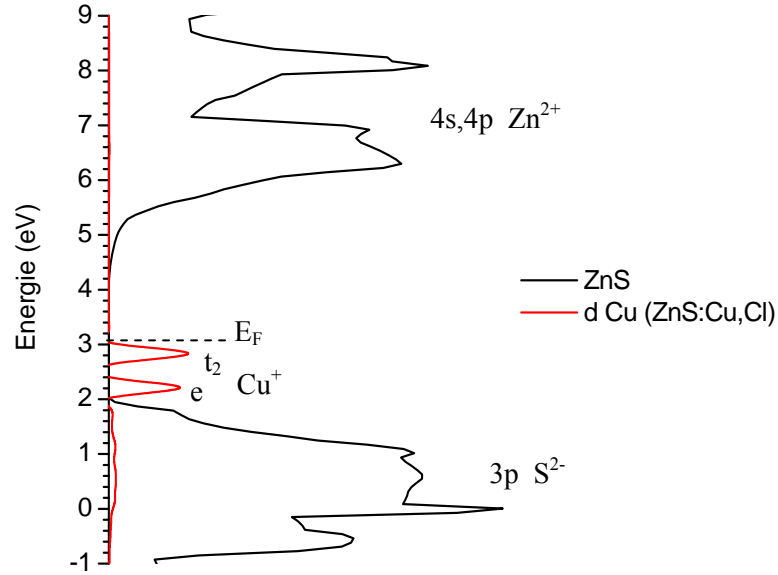


Figure II.7 : Structure électronique de ZnS
et projection des orbitales 3d de Cu^+ calculée dans $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}$.

L'existence d'activateurs Cu^+ en environnement triangulaire, due à la présence de lacunes V_S° , conduit à l'apparition des niveaux e' , e'' et a_1' (Figure II.8). On note que les niveaux dus à l'environnement tétraédrique sont plus hauts en énergie d'environ 0.4 eV que ces niveaux dus à l'environnement triangulaire.

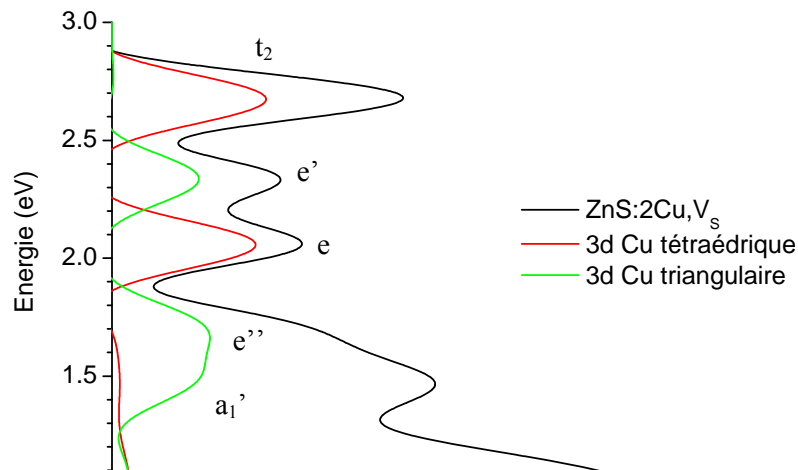


Figure II.8 : Structure électronique de $\text{ZnS}:2\text{Cu}^+, \text{V}_\text{S}^\circ$ ($d_{\text{Cu-V}}=2.36 \text{ \AA}$).

Parmi les trois co-dopants Co^{3+} , Al^{3+} et Cl^- , seul le cobalt introduit des niveaux dans la bi , juste au-dessus des niveaux 3d de Cu^+ (Figure II.9.a). Le niveau t_2 est distant d'environ 1 eV de la bv , confirmant les calculs menés par la méthode Hartree-Fock⁹⁹.

Les niveaux 3s et 3p vides de Al^{3+} sont situés dans le bas de la bc (Figure II.9.b), tandis que les niveaux 3p de Cl^- sont situés dans le bas de la bv , car le chlore est plus électronégatif que le soufre (Figure II.9.c). Des calculs menés dans le cadre de la DFT(LMTO) ou Hartree-Fock ont placé de manière peu évidente les niveaux de ces défauts à peu près aux mêmes endroits^{90,98}.

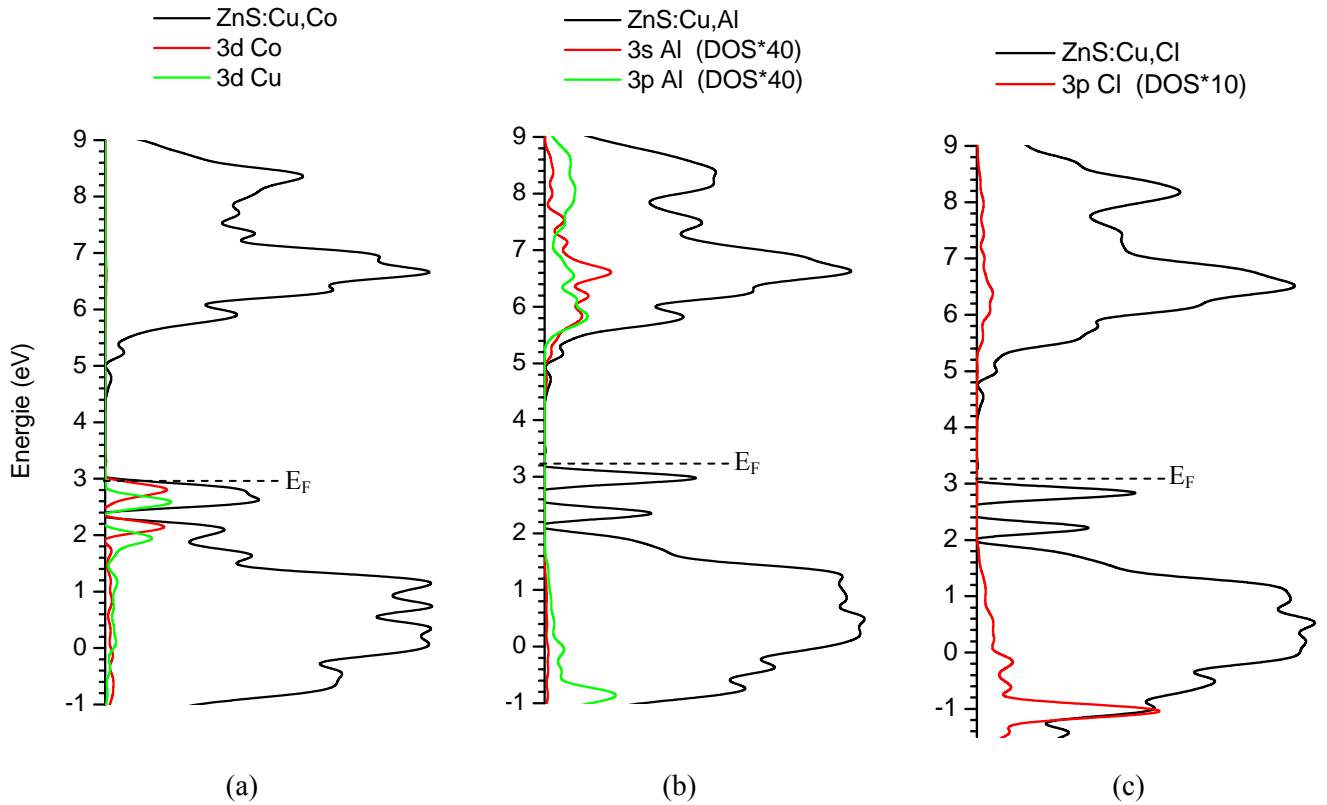


Figure II.9 : Structures électroniques de (a) $\text{ZnS:Cu}^+,\text{Co}^{3+}$, (b) $\text{ZnS:Cu}^+,\text{Al}^{3+}$ et (c) $\text{ZnS:Cu}^+,\text{Cl}^-$.

Le niveau localisé associé à la lacune anionique $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$, dû aux orbitales 4s et 4p stabilisées des quatre cations (Zn^{2+} et éventuellement Cu^+) qui formaient des interactions antiliantes avec le soufre manquant, apparaît comme attendu juste en-dessous de la bc (Figure II.10). Si l'on ne tient pas compte de la queue de la bc , probablement due aux calculs, l'énergie séparant le niveau du bas de la bc est d'environ 0.35 eV.

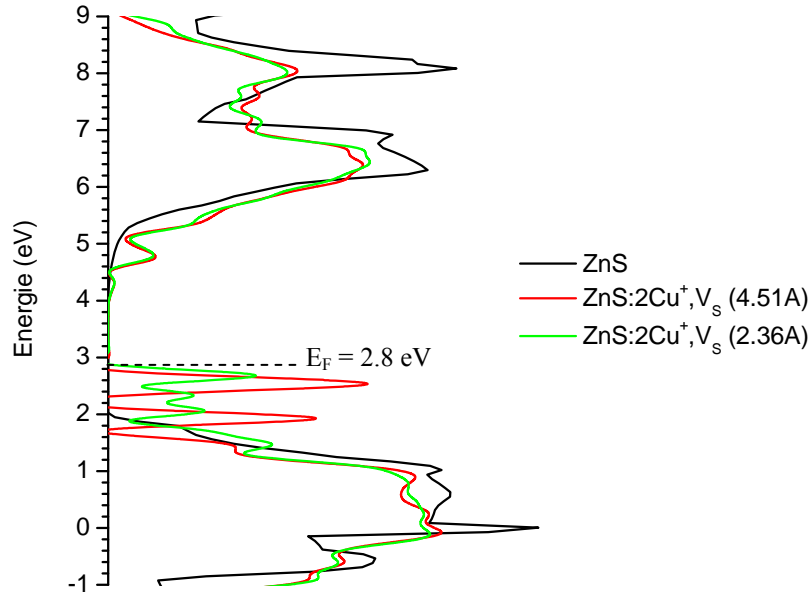


Figure II.10 : Structures électroniques de ZnS et ZnS:2Cu⁺, V_S^{oo} avec $d_{Cu-V}=2.36$ et 4.51 Å.

1.d. Mécanisme de phosphorescence de ZnS:Cu⁺, Co²⁺.

Mécanisme de phosphorescence de ZnS:Cu⁺

Même si le mécanisme de phosphorescence de ZnS:Cu⁺(Co²⁺) n'est toujours pas clairement établi, la plupart des auteurs évoquent le piégeage d'électrons. Le piège à électrons, très rarement défini, serait V_S^{oo} ¹⁰⁰ ou Co²⁺ ^{101,102}. Sa profondeur, mesurée par TL, est de l'ordre de 0.45 eV ^{101,103}.

L'énergie calculée séparant la *bc* du niveau discret dû à V_S^{oo} (0.35 eV) est proche de la profondeur du piège responsable de la phosphorescence (et nécessairement inférieure car la lacune modélisée est vide). L'apparition de ce défaut de compensation lors du dopage par l'activateur Cu⁺ suffit donc à expliquer l'existence de la phosphorescence dans ZnS:Cu⁺. Le mécanisme proposé (Figure II.11) sera expliqué plus en détail par la suite, notamment concernant la nature des émissions. Après avoir été promu des niveaux 3d de Cu⁺ vers la *bc* par l'excitation UV, **l'électron se piège sur une lacune anionique V_S^{oo}**. Le trou et l'électron formés sont représentés dans l'état métastable, caractérisé par la présence de Cu²⁺. Le dépiégeage de l'électron par l'énergie thermique permet sa recombinaison radiative depuis la *bc* ou un niveau donneur vers les niveaux 3d de Cu²⁺.

On constate que la position en énergie de V_S^{oo} par rapport à la *bc* n'est pas réellement affectée par la sous-estimation du gap. Ceci se comprend très bien par le fait que la lacune est due à une stabilisation ou déstabilisation des orbitales constituant la *bc* ou la *bv*, et se place donc relativement à ces bandes. Les calculs de structure électronique apparaissent donc être un outil très intéressant pour la détermination des mécanismes de phosphorescence.

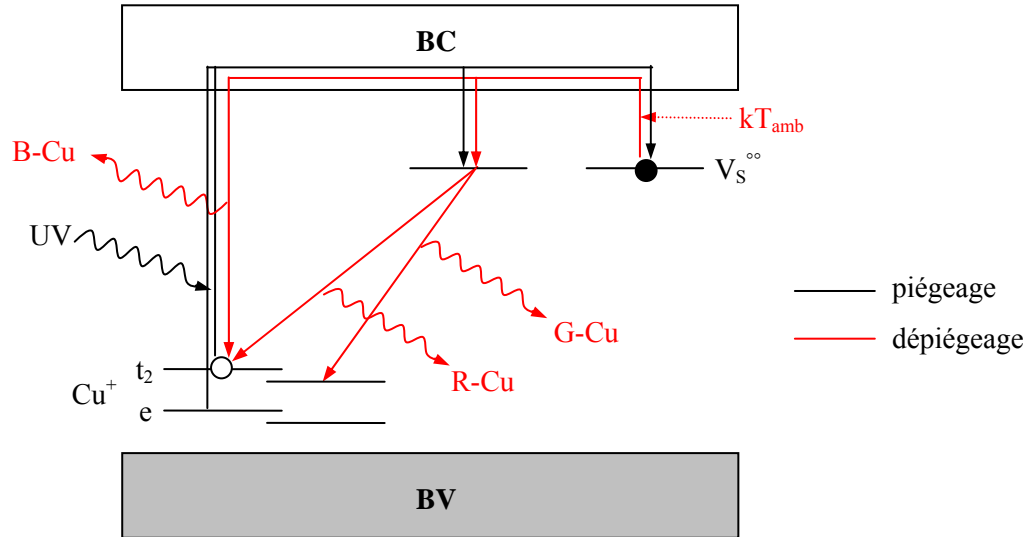


Figure II.11 : Mécanismes de fluorescence et phosphorescence proposés pour $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$.

La présence de lacunes $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ en grand nombre dans le luminophore $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ est confirmée par des mesures ICP ¹⁰⁴. Le piégeage d'électrons par $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ est quant à lui confirmé par le rôle des co-dopants Al^{3+} et Cl^- . Les calculs de structure électronique ont en effet montré que ces défauts n'introduisent pas de niveaux discrets potentiellement pièges dans la *bi*, et que leur rôle dans l'altération de la phosphorescence est donc indirect. Or, ces ions tendent à diminuer la concentration en lacunes $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ par compensation de charge.

Rôle de Co^{2+}

Le cobalt Co^{2+} permet lui d'améliorer la phosphorescence. Pourtant, en substituant un ion Zn^{2+} de même charge, Co^{2+} ne devrait pas avoir d'influence sur les lacunes $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$. La position basse des orbitales 3d de Co^{2+} dans la *bi* et l'existence chimique de l'ion Co^{3+} pourrait *a priori* permettre au cation de piéger des trous. Le processus est envisageable si l'excitation UV promeut un électron de Cu^+ vers un niveau donneur proche, puis si le trou formé sur Cu^+ passe dans la *bv* et se piège à une distance du niveau donneur telle que la recombinaison directe soit impossible. Si l'électron est promu dans la *bc*, il se recombinera en effet rapidement sur Co^{3+} . Ce mécanisme est cependant très improbable, car si les trous passent dans la *bv*, ils auront probablement plus tendance à se placer sur un autre ion Cu^+ , pour lequel l'espèce oxydée Cu^{2+} est stable, que sur Co^{2+} , pour lequel l'espèce Co^{3+} est instable. Par ailleurs, si le rayonnement UV excite un électron du niveau t_2 de Cu^+ , le trou ne pourra pas passer dans la *bv* (car un électron de la *bv* devrait franchir 0.9 eV), et si c'est un électron du niveau e qui est excité, le départ du trou sera concurrencé par une désexcitation $t_2 \rightarrow e$.

Le cobalt n'intervient donc pas directement comme piège, n'induit pas de nouveaux défauts de compensation, et n'augmente pas le nombre de lacunes $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$. Il ne reste *a priori* qu'une solution, le

changement de la profondeur des pièges. L'évolution des courbes TL lors du co-dopage par Co^{2+} tend à prouver cette hypothèse, car le nombre de pièges apparaissant à 110°C est égal au nombre de pièges disparaissant à -110°C (Figure II.12) ^{101,105}. Mais comment Co^{2+} peut-il changer la profondeur des lacunes $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$?

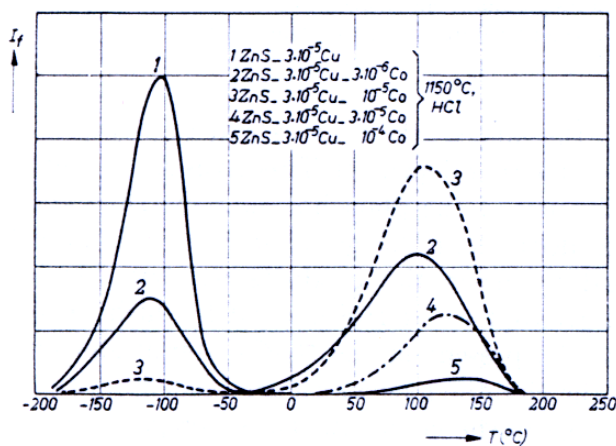


Figure II.12 : Courbes TL de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+_{0.00003}\text{Co}^{2+}_x$ ($\lambda_{\text{exc}}=365\text{nm}$ - $\beta=120^\circ\text{C/min}$) ¹⁰¹.

Un nouveau modèle chimique sur l'agglomération et la stabilisation des défauts est ici proposé, qui complète celui habituellement utilisé au regard de la charge des défauts. Même si ce modèle n'en est qu'à ses prémices, la suite du rapport montrera qu'il permet d'expliquer de nombreux phénomènes en phosphorescence et fluorescence restés pour le moment incompris. Ses implications semblent en outre pouvoir s'étendre à de nombreux autres domaines (en catalyse par exemple).

1.e. Nouveau modèle sur l'agglomération et la stabilisation des défauts.

Nouveau modèle

Même si le phénomène est rarement pris en considération, on sait que les défauts excédentaires et déficitaires en électrons ont tendance à se regrouper pour compenser le plus rapidement possible dans l'espace les déstabilisations qu'ils induisent. Les lacunes anioniques $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ vont ainsi avoir tendance à se rapprocher de Cu^+ dans ZnS , ce qui s'accorde bien avec le fait que Cu^+ préfère l'environnement triangulaire.

La charge électrique globale du solide ne variant pas lors de l'introduction de Co^{2+} , l'influence du cobalt sur l'énergie du piège $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ est nécessairement localisée. Cependant, la prise en compte de la charge des défauts ne permet pas d'expliquer pourquoi ils seraient proches.

Il a été vu que le niveau associé à $V_s^{\circ\circ}$ est formé par les orbitales 4s et 4p de Zn^{2+} , ainsi que par celles de Cu^+ (et donc Co^{2+}) quand le dopant est dans la sphère de coordination de la lacune. Les calculs montrent en outre que les orbitales 3d occupées et spatialement étendues de ces cations pointent légèrement dans la lacune anionique. Or, ce **léger apport de charge négative dans la lacune déficitaire en électrons a tendance à la stabiliser**. L'amplitude du pointage des orbitales cationiques occupées dans la lacune, i.e. la propension du cation à redistribuer sa charge vers la lacune, n'est cependant pas la même pour tous les cations. Lorsque plusieurs cations existent dans une même matrice, certains seront plus aptes à stabiliser les lacunes anioniques que les autres (*Figure II.13*). Ceci a deux conséquences primordiales. La première est que les lacunes vont avoir tendance à se déplacer vers ces cations « attracteurs » lors de la synthèse du matériau. La seconde, qui découle de la première, est que l'énergie des lacunes dans le solide va pouvoir éventuellement changer en fonction des dopages. Les orbitales vides qui participent à la formation du niveau peuvent en effet tout d'abord être de nature différente. L'apport de charge négative va ensuite abaisser l'énergie de la lacune (et donc éloigner le niveau associé de la bc).

Pour mesurer cette aptitude du cation à délocaliser sa charge, l'**énergie d'ionisation** du cation dans son degré d'oxydation formel semble être un paramètre pertinent. L'électronégativité ne tient en effet pas compte du degré d'oxydation du cation, et, l'amplitude du phénomène restant limitée, probablement seul le dernier électron de valence est réellement polarisé par la charge de la lacune. L'énergie d'ionisation peut sembler inadaptée car mesurée dans un gaz parfait, mais le paramètre à considérer n'est pas tant l'amplitude absolue de la délocalisation que la différence d'amplitude entre tous les cations existant dans la matrice (et ayant donc le même environnement chimique).

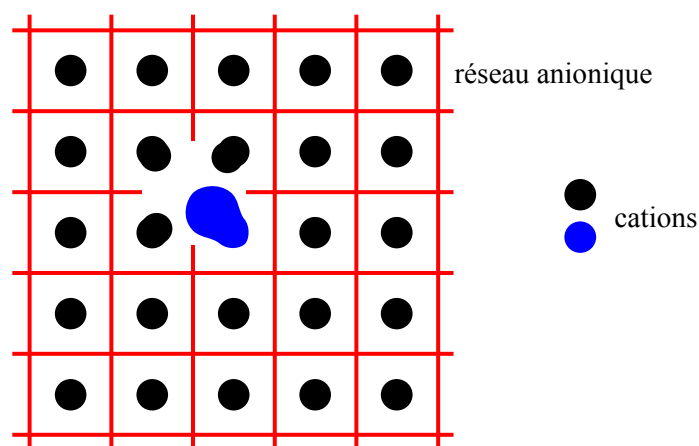


Figure II.13 : *Stabilisation d'une lacune anionique par un dopant.*

Dans le luminophore phosphorescent, les énergies d'ionisation de Zn^{2+} , Cu^+ et Co^{2+} sont respectivement égales à 39.8, 20.3 et 33.6 eV ⁹⁷. Ceci signifie que Cu^+ , et dans une moindre mesure Co^{2+} , délocalisent plus facilement que Zn^{2+} leur dernier électron de valence dans une lacune anionique

proche, et qu'ils vont donc avoir tendance à davantage la stabiliser. Si la migration des lacunes $V_S^{\circ\circ}$ vers Cu^+ était attendue au regard du défaut de charge, la migration de $V_S^{\circ\circ}$ vers Co^{2+} ne l'était pas. On peut en fait percevoir ce nouveau modèle (pour Co^{2+}) comme une extension du modèle connu (pour Cu^+) avec un *pseudo*-défaut de charge dû à une simple polarisation. En d'autres termes, l'ion Co^{2+} placé dans une matrice d'ions Zn^{2+} apparaît pour la lacune comme étant $Co^{(2-\delta)+}$.

Le modèle établi pour les lacunes anioniques peut *a priori* être étendu à tous les défauts. Ainsi, le dopant Al^{3+} , qui crée un manque d'électrons dans son environnement, devrait être non seulement attiré par Cu^+ , mais également par Co^{2+} .

Mécanisme de phosphorescence de $ZnS:Cu^+,Co^{2+}$

On sait que les pièges responsables de la phosphorescence sont les lacunes $V_S^{\circ\circ}$. Cependant, toutes les lacunes ne sont pas des pièges. En effet, l'extension spatiale des orbitales 3d de Cu, où s'effectue la recombinaison radiative, implique que les électrons situés sur les lacunes proches de Cu^+ se recombinent directement, sans passer par la *bc*. **Les pièges sont donc plus exactement les lacunes $V_S^{\circ\circ}$ éloignées de Cu^+** . La distance limite entre $V_S^{\circ\circ}$ et Cu^+ , qui n'est pas nécessairement la sphère de coordination de l'activateur, reste à définir.

On s'aperçoit donc que la tendance des activateurs Cu^+ à attirer les lacunes défavorise la phosphorescence. Le processus est d'autant plus marqué que le temps et la température de chauffage lors de la synthèse sont élevés, car les défauts peuvent alors migrer plus facilement. La phosphorescence est également défavorisée dans $ZnS:Cu^+$ du fait de la faible profondeur des pièges (pic TL à $-110^\circ C$), due à la très faible stabilisation des lacunes par Zn^{2+} . C'est à ce niveau qu'intervient Co^{2+} .

Les ions Co^{2+} attirent également les lacunes anioniques. Bien que les orbitales vides de Co^{2+} participant à former le niveau associé à la lacune soient également des orbitales 4s et 4p, l'apport de charge négative permet de stabiliser $V_S^{\circ\circ}$, et donc d'**augmenter la profondeur des pièges**, et d'améliorer la phosphorescence. Il faut noter trois choses. Premièrement, du fait de leur charge, les ions Co^{2+} et les centres luminescents Cu^+ ne s'attirent pas. La majorité des lacunes proches de Co^{2+} peuvent donc bien être des pièges pour la phosphorescence. Deuxièmement, du fait de leur énergie d'ionisation supérieure à celle de Cu^+ , les ions Co^{2+} n'attirent que les lacunes anioniques qui n'ont pas été attirées par Cu^+ . Ils ne peuvent donc pas augmenter le nombre de pièges. Troisièmement, l'extension spatiale des orbitales d étant importante, il n'est peut-être pas nécessaire que $V_S^{\circ\circ}$ soit dans la sphère de coordinence de Co^{2+} pour être stabilisée, et donc que Co^{2+} se place en environnement triangulaire.

En considérant les énergies d'ionisation et les rayons de tous les cations existant au degré d'oxydation +II, on s'aperçoit que Co^{2+} est le meilleur co-dopant pour la phosphorescence de

ZnS:Cu⁺. L'ion Mn²⁺ (33.7 eV ⁹⁷) pourrait également améliorer la phosphorescence, mais ce cation est un centre luminescent dans ZnS. On s'aperçoit par ailleurs qu'une durée ou une température de chauffage plus longues lors de la synthèse du luminophore permet certes de rapprocher les lacunes de Co²⁺ et d'augmenter la profondeur des pièges, mais également de rapprocher les lacunes de Cu⁺ et de diminuer le nombre de pièges. Une solution, si elle est réalisable, pourrait être de doper dans un premier temps ZnS par Co²⁺ et chauffer fortement, puis doper par Cu⁺ et chauffer doucement.

On note que la phosphorescence de ZnS:Ag⁺ doit être au moins aussi bonne que celle de ZnS:Cu⁺. En effet, l'énergie d'ionisation de Ag⁺ est plus grande que celle de Cu⁺ (21.5 contre 20.3 eV ⁹⁷), et les lacunes ont donc légèrement moins tendance à se rapprocher du centre luminescent. Cependant, l'émission dans le bleu (445 nm) est moins visible que celle de ZnS:Cu⁺.

L'existence de ce type de mécanisme pour les pièges profonds présents dans les poteries (dont l'âge est déterminé par TL) permet de comprendre la perte inexplicée de charges piégées au cours du temps ⁶. En effet, la lente migration naturelle des lacunes vers le centre luminescent provoque la recombinaison directe et prématurée de charges piégées.

Mécanisme de fluorescence de ZnS:Cu⁺

La compréhension du mécanisme de fluorescence de ZnS:Cu⁺ (*Figure II.11*) peut également être affinée grâce aux conclusions apportées jusqu'ici.

Les trois émissions B-Cu, G-Cu et R-Cu n'existent dans ZnS que lors du dopage par Cu⁺. On sait que la substitution Zn²⁺ ↔ Cu⁺ induit des lacunes anioniques, mais celles-ci (ainsi que les lacunes cationiques) existent sans Cu⁺. Le plus simple est donc de tenter en premier lieu d'attribuer les trois émissions à une transition vers les niveaux 3d de Cu.

La transition la plus évidente est celle s'effectuant depuis la *bc*. Par ailleurs, il semble acquis désormais que de nombreuses lacunes V_S^{oo} existent à proximité de Cu⁺. On peut donc s'attendre à une émission intense due à une transition radiative depuis V_S^{oo} vers les niveaux 3d de Cu.

Une expérience très intéressante, mais non interprétée à ce jour, donne un indice très important pour l'attribution des émissions. La luminescence de ZnS:Cu⁺ a été mesurée après une synthèse par voie liquide, puis après un chauffage à 450°C pendant 10 min (*Figure II.14*) ¹⁰⁴. On constate que seule l'émission B-Cu (470 nm) est présente lors de la synthèse par chimie douce, alors que les émissions G-Cu (530 nm) et R-Cu (620 nm) apparaissent lors du chauffage du luminophore. On peut donc en conclure qu'à la différence de l'émission B-Cu, les émissions G-Cu et R-Cu nécessitent la migration de défauts, comme celle de V_S^{oo} vers Cu⁺ par exemple.

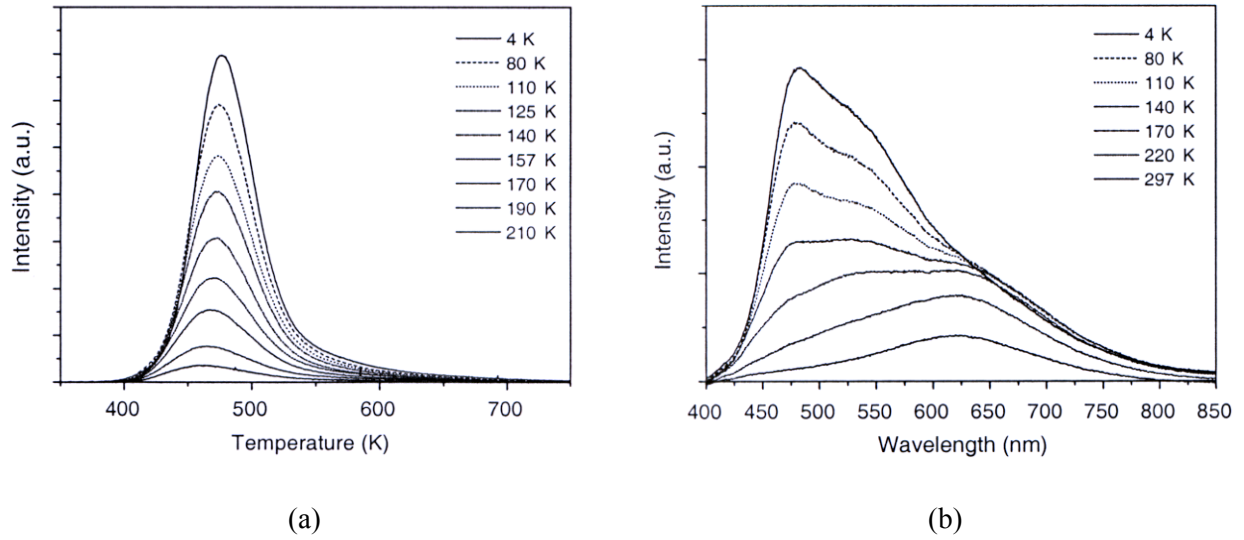


Figure II.14 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=350nm$) de $Zn_{0.999}S:Cu^{+}_{0.001}$ préparé (a) par voie liquide, puis (b) chauffé à $450^{\circ}C$ pendant 10 min sous N_2 ¹⁰⁴.

L'émission **B-Cu** existe quelle que soit la position des défauts les uns par rapport aux autres. Elle peut donc être associée, comme cela a déjà été proposé, à la transition **bc**→**Cu**.

Les émissions **G-Cu** et **R-Cu** semblent à l'inverse pouvoir être associées à des transitions du type $V_S^{\circ\circ} \rightarrow Cu$. Les énergies des deux émissions dans la würtzite sont respectivement de l'ordre de 2.3 et 1.9 eV, soit une différence de 0.4 eV. Or, la différence d'énergie calculée entre les niveaux t_2 de Cu^{+} en environnement triangulaire et tétraédrique est également de l'ordre de 0.4 eV. On peut donc envisager que les émissions G-Cu et R-Cu soient dues à Cu^{+} en environnement respectivement triangulaire et tétraédrique, i.e. avec $V_S^{\circ\circ}$ dans sa première et seconde sphère de coordination.

L'absence d'émission R-Cu dans l'échantillon phosphorescent commercial (Figure II.4) est probablement due au fait que le matériau a été fortement chauffé pour permettre aux lacunes de se placer à proximité de Co^{2+} , et donc également directement dans la sphère de coordination de Cu^{+} (donnant lieu à l'émission G-Cu). On s'aperçoit qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'aluminium pour expliquer l'émission G-Cu, comme cela est communément admis ⁴. Ceci permet dès lors de ne pas faire apparaître l'espèce instable Al^{2+} , et d'expliquer l'existence de cette émission sans Al^{3+} .

L'excitation des émissions B-Cu et G-Cu (et probablement R-Cu) peut s'effectuer directement depuis les niveaux 3d de Cu^{+} , mais probablement pas suite à une excitation $bv \rightarrow bc$. En effet, les spectres d'excitation de ces deux émissions diminuent très fortement et parallèlement au-dessus de 3.7 eV (i.e. en-dessous de 325 nm), valeur du gap de ZnS würtzite (Figure II.4).

2. Mécanisme de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$.

2.a. Structure et luminescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.

Structure

L'aluminate SrAl_2O_4 existe sous deux formes cristallographiques, avec une transition à 650°C . Alors que la structure de la phase haute température (hexagonale, P6_322 , $a = 5.140 \text{ \AA}$, $c = 8.462 \text{ \AA}$) n'est pas établie ¹⁰⁶, celle de la phase basse température (monoclinique, P2_1 , $a = 8.447 \text{ \AA}$, $b = 8.816 \text{ \AA}$, $c = 5.163 \text{ \AA}$, $\beta = 93.42^\circ$) est bien connue ¹⁰⁷. Cette structure tridymite consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ liés par les sommets, formant des canaux dans les directions a et c où s'insèrent les ions Sr^{2+} (Figure II.15).

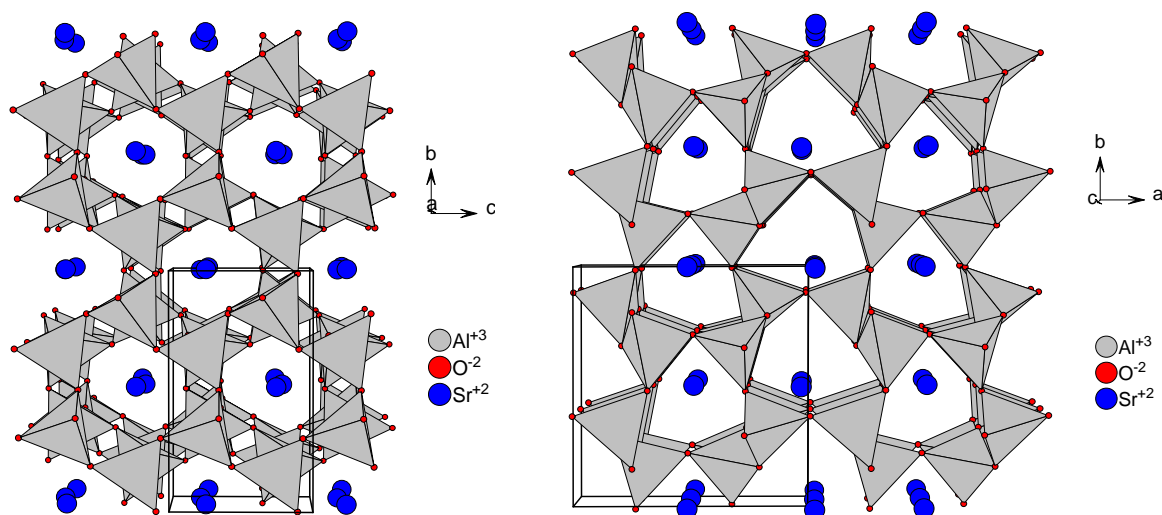


Figure II.15 : Structure de SrAl_2O_4 monoclinique.

Il existe deux sites cristallographiques de Sr^{2+} dans SrAl_2O_4 monoclinique (position de Wyckoff 2a). Les deux sites ont la même coordinence (VI+I), des distances Sr-O très similaires (2.69 et 2.67 \AA en moyenne), et diffèrent seulement par une légère distorsion du plan carré (Figure II.16).

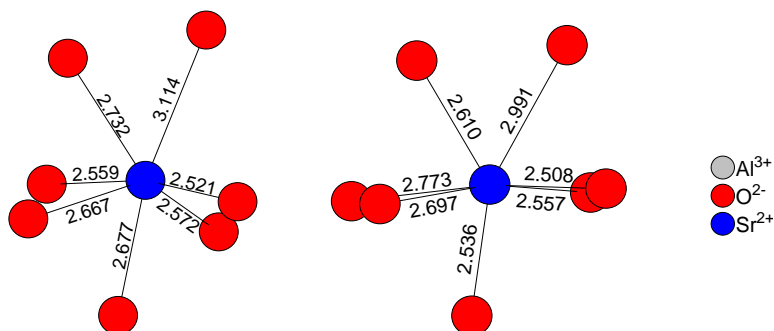


Figure II.16 : Sites cristallographiques de Sr^{2+} dans SrAl_2O_4 monoclinique.

Les structures des phases basse température SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 (monoclinique, $P2_1$, $a = 8.700 \text{ \AA}$, $b = 8.092 \text{ \AA}$, $c = 15.191 \text{ \AA}$, $\beta = 90.17^\circ$)¹⁰⁸ et BaAl_2O_4 (hexagonale, $P6_322$, $a = 10.449 \text{ \AA}$, $c = 8.793 \text{ \AA}$)¹⁰⁹ diffèrent entre elles seulement par de légères distorsions dues à la taille du contre-cation (*Figure II.17*). Les mécanismes de phosphorescence de ces phases dopés par Eu^{2+} sont donc très probablement similaires.

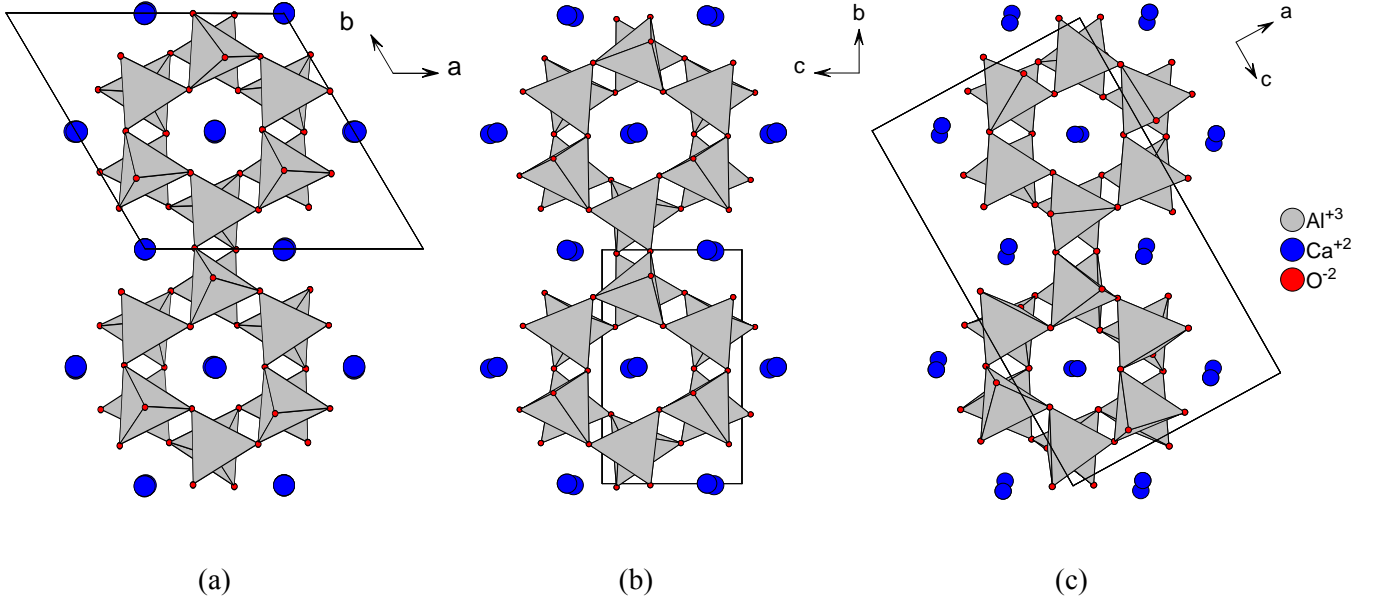


Figure II.17 : Structures des formes basse température (a) BaAl_2O_4 , (b) SrAl_2O_4 et (c) CaAl_2O_4 .

Structure électronique

Des calculs de structure électronique ont été menés avec le code VASP (ENCUT = 400 eV, 28 atomes, 10 points-k irréductibles) pour SrAl_2O_4 . La bv est due aux orbitales 2p de l'oxygène (*Figure II.18*). Le haut de la bc est dû aux orbitales 3s et 3p de l'aluminium, et le bas de la bc aux orbitales 5s, 5p, et surtout 4d du strontium. Le gap calculé est d'environ 4.8 eV, contre 6.52 eV expérimentalement

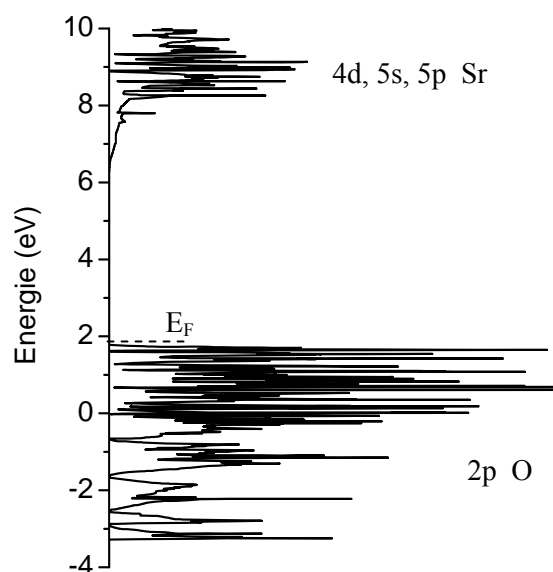


Figure II.18 : Structure électronique de SrAl_2O_4 .

Défauts

L'euporium est introduit lors de la synthèse du luminophore sous sa forme oxydée Eu^{3+} (Eu_2O_3), mais la phosphorescence n'apparaît qu'au moyen d'un traitement réducteur permettant l'apparition de l'activateur Eu^{2+} ¹¹¹. Si les mesures de luminescence ne permettent pas d'observer la présence résiduelle de Eu^{3+} ⁸⁷, une mesure Mossbauër réalisée sur ^{151}Eu dans $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}^{2+}$ à 77 K par M. Bonville au CEA Saclay (voir le spectre de $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.05}$ p.118) montre qu'il subsiste une proportion non négligeable de **5 à 10 % de Eu^{3+}** . Des mesures XANES montrent comme attendu que le dysprosium est présent dans le luminophore sous sa forme stable Dy^{3+} ¹¹².

Du fait de leur taille, les ions Eu^{2+} (1.20 Å en environnement VII⁹⁶), Eu^{3+} (1.01 Å), et Dy^{3+} (0.97 Å) se substituent à Sr^{2+} (1.21 Å), comme le confirment des mesures RPE¹¹³. Les deux sites de Sr^{2+} étant très similaires, il est attendu que le centre luminescent Eu^{2+} occupe ces deux sites, ce que confirment là encore des mesures RPE¹¹⁴. L'équivalence des degrés d'oxydation et la similarité des rayons des ions Sr^{2+} et Eu^{2+} explique pourquoi Eu^{3+} se réduit très facilement lors de la synthèse¹¹¹. Du fait de sa taille, B^{3+} (0.11 Å en environnement IV) se substitue à Al^{3+} (0.39 Å), comme le confirment des mesures IR et RMN¹¹⁵. En raison de la grande différence de rayon ionique, cette substitution conduit à des contraintes structurales locales, partiellement relâchées par la formation de groupements planaires BO_3 , observés en RMN^{116,117}.

La formation éventuelle du produit secondaire $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ pendant la synthèse de SrAl_2O_4 ¹¹¹ laisse supposer que le luminophore tend à présenter naturellement des lacunes en strontium et en oxygène. Ceci est confirmé par la ressemblance des courbes TL d'un échantillon *a priori* stœchiométrique $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ et d'un échantillon volontairement sous-stœchiométrique en strontium

$\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_{3.9}:\text{Eu}^{2+}$ ¹¹⁸ (Figure II.19). De plus, le calcul de la somme des valences des liaisons Al-O et Sr-O ¹¹⁹ conduit à une charge d'environ 3 pour Al^{3+} et 1.76 pour Sr^{2+} , ce qui laisse présager d'un taux de lacunes en strontium (et donc en oxygène) assez important.

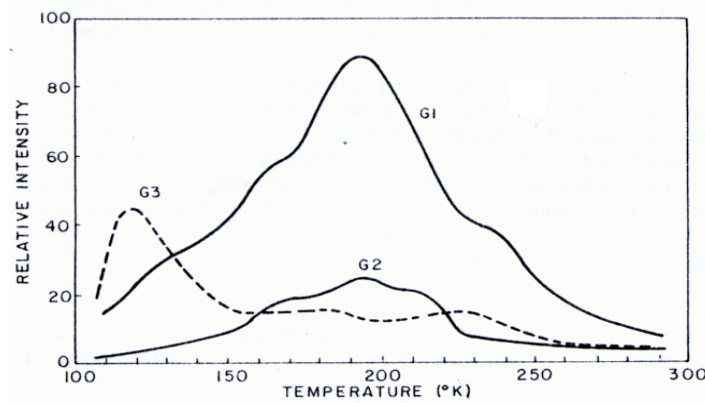


Figure II.19 : Courbes TL ($\lambda_{\text{exc}}=365\text{nm}$ pendant 1h - $\beta=5^\circ\text{C/min}$) de (G1) $\text{Sr}_{0.85}\text{Al}_2\text{O}_{3.9}:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$, (G2) $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ et (G3) $\text{SrAl}_2\text{O}_{4.05}:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ ¹¹⁸.

Fluorescence

La luminescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ est connue depuis 1968 ^{110,120}. Le spectre d'émission consiste à température ambiante en un pic large à **520 nm**, conduisant à une luminescence verte (Figure II.20).

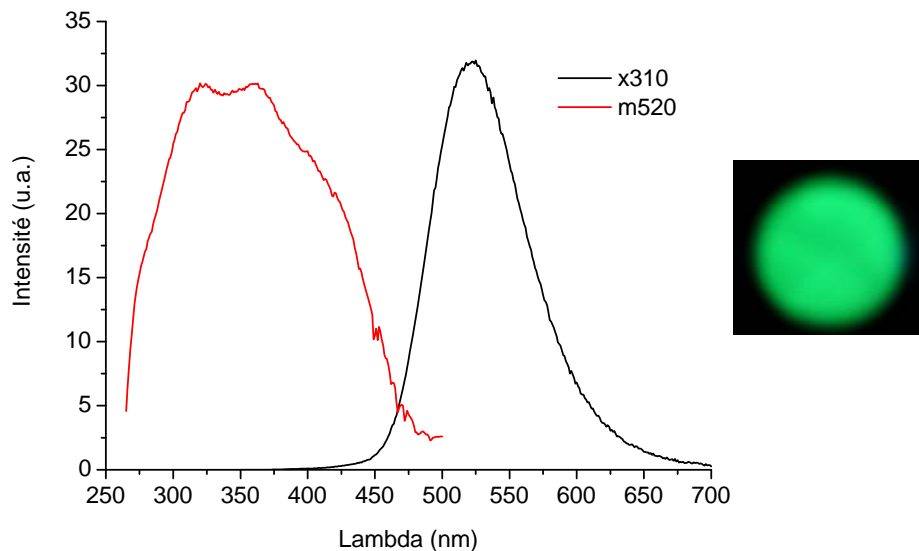


Figure II.20 : Spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}}=520\text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{ nm}$) de $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$.
Couleur de l'émission lumineuse.

Lorsque la température décroît, alors que l'émission à 520 nm devient plus intense en raison de l'augmentation du rendement de luminescence, un second pic d'émission à **450 nm** apparaît (*Figure II.21*). L'intensité de ces émissions à 520 nm et à 450 nm augmente et diminue respectivement lorsque la concentration en europium croît ¹¹¹ (*Figure II.22*), ce qui indique qu'un transfert d'énergie entre les deux émissions peut s'opérer. Celui-ci est rendu possible par le large recouvrement du spectre d'émission du rayonnement à 450 nm et du spectre d'excitation du rayonnement à 520 nm ¹¹¹.

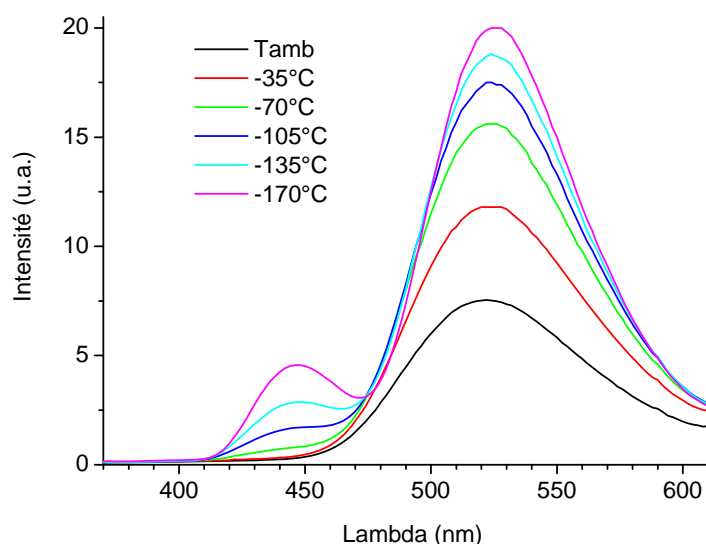


Figure II.21 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=310$ nm) de $Sr_{0.98}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.02}$ pour différentes températures.

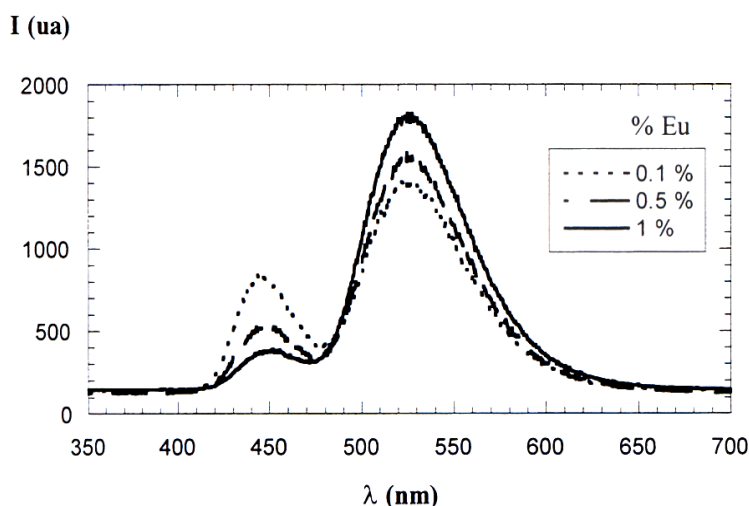


Figure II.22 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=254$ nm) de $Sr_{1-x}Al_2O_4:Eu^{2+}_x$ à $-196^\circ C$ ¹¹¹.

Poort *et al.* ont suggéré que les deux émissions soient dues à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+} situé sur les deux sites de Sr^{2+} ¹²¹. La rapide extinction de l'émission à 450 nm avec la température serait due à un transfert d'énergie plus efficace vers l'émission à 520 nm ¹¹¹. Cependant,

de nombreux faits viennent **contredire l'attribution d'une transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+} à l'émission à 450 nm** :

(1) Il a été vu que les deux sites de Sr^{2+} sont chimiquement très similaires, et une différence d'énergie d'émission de 0.38 eV apparaît donc surprenante. En fait, le pic d'émission à 520 nm représenté en énergie (grandeur additive) peut être déconvolué en deux Gaussiennes centrées à 515 et 545 nm, i.e. avec une différence d'énergie de 0.13 eV (*Figure II.23*). La déconvolution du seul pic de fluorescence de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (deux sites de Ba^{2+}) à 4.2 K, réalisée par Poort *et al.* ¹²¹, conduit également à deux pics à 510 et 540 nm. Ceci suggère donc que le pic d'émission à 520 nm soit déjà dû aux transitions $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+} sur les deux sites de Sr^{2+} , et que l'émission à 450 nm soit due à une autre transition.

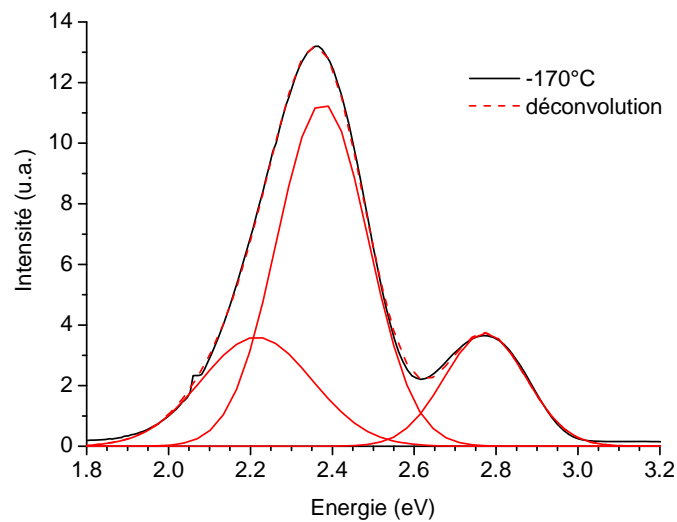


Figure II.23 : Déconvolution du spectre d'émission à -170°C ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{ nm}$) de $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$.

(2) Le spectre basse température d'échantillons $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ préparés sous air, et donc contenant principalement Eu^{3+} , ne présente que le pic à 450 nm ¹¹¹. Le pic à 520 nm n'apparaît que lorsque les échantillons sont recuits sous une atmosphère réductrice. La réduction sélective de Eu^{3+} sur un seul site de Sr^{2+} paraissant hautement improbable, on peut donc conclure que l'émission verte à 520 nm est due à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+} , et que l'émission bleue à 450 nm est due à une autre transition.

(3) L'intensité des émissions à 450 nm et 520 nm diminue et reste constante respectivement lorsque le co-dopant Y^{3+} est ajouté ¹¹¹ (*Figure II.24.a*). L'intensité des émissions à 450 nm et 520 nm reste constante et diminue respectivement lorsque le co-dopant Dy^{3+} est ajouté ¹¹¹ (*Figure II.24.b*). Ces influences différentes sur les deux émissions pour chacun des co-dopants démontre que les deux émissions sont de nature différente.

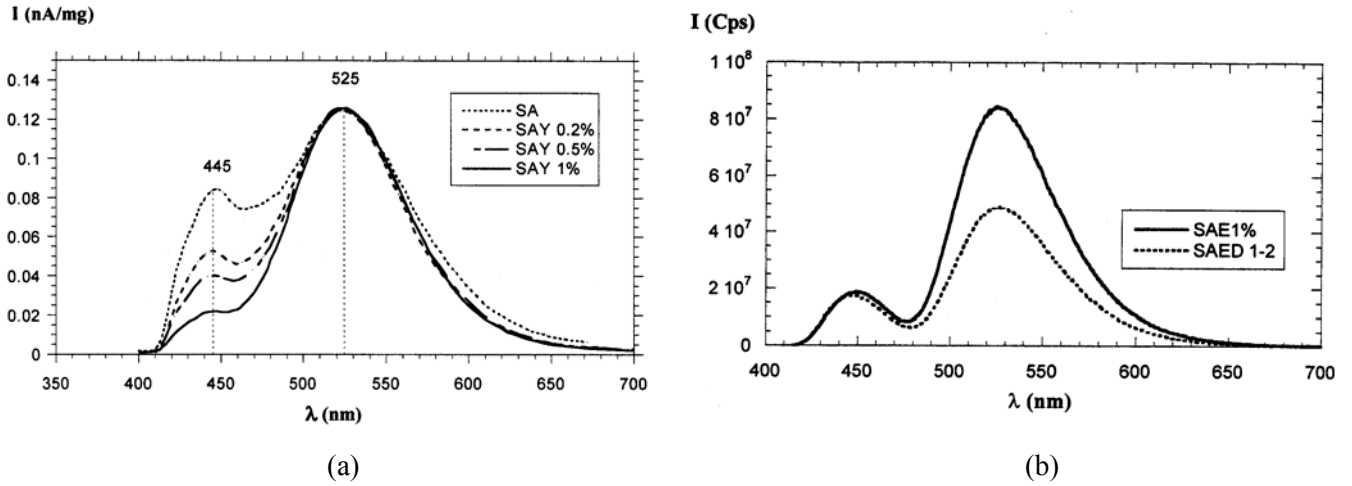


Figure II.24 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=365$ nm) de (a) $Sr_{1-\alpha}Al_2O_4:Eu^{2+}_\alpha Y^{3+}_\alpha$ (α très petit) et (b) $Sr_{0.99-x}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.01}Dy^{3+}_x$.

(4) Les temps de déclin de la fluorescence à 450 nm et 520 nm sont très différents (1.7 et 0.7 μ s à 4.2 K), alors que les temps de déclin des deux émissions de fluorescence de Eu^{2+} dans $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (à 510 et 540 nm) sont quasiment identiques (1.5 et 1.4 μ s)¹²². Ceci confirme que les deux émissions sont de nature différente.

(5) Il existe trois sites de Ca^{2+} dans $CaAl_2O_4$, mais Eu^{2+} ne peut en occuper qu'un seul pour des raisons de taille¹²³. Pourtant, au pic d'émission à 440 nm à température ambiante, s'ajoute un second pic à basse température, situé là encore à 450 nm¹²⁴ (Figure II.25). Si le changement d'énergie de la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+} entre $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ (520 nm) et $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (440 nm) s'explique parfaitement par la variation de champ cristallin, l'invariabilité en énergie du pic à 450 nm démontre qu'il n'est pas dû à Eu^{2+} .

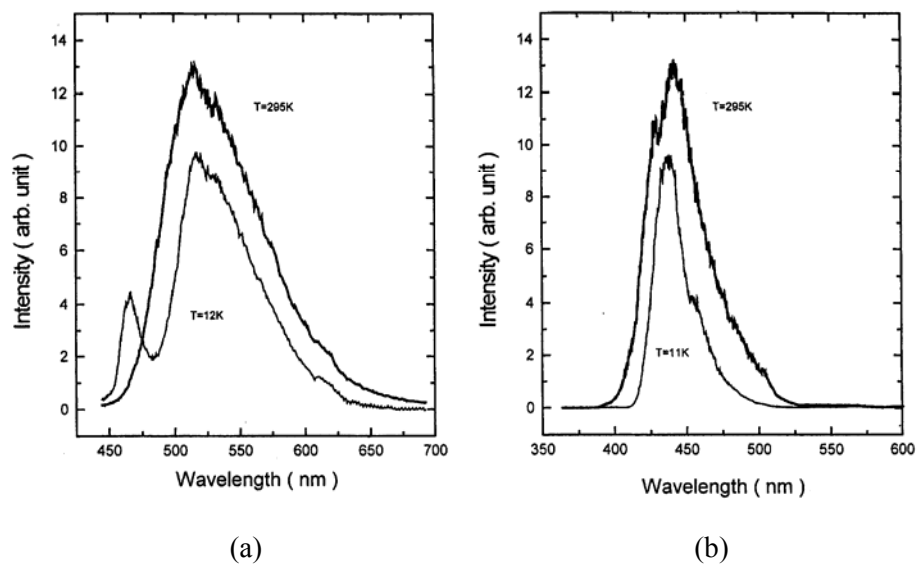


Figure II.25: Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=355$ nm) à 12 et 295 K de (a) $Sr_{0.94}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.02}Dy^{3+}_{0.04}$ et (b) $Ca_{0.94}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.02}Nd^{3+}_{0.04}$ ¹²⁴.

Phosphorescence

La phosphorescence de SrAl_2O_4 (ou CaAl_2O_4) existe avec le seul dopage par le centre luminescent Eu^{2+} , mais est très largement améliorée grâce au co-dopage par Dy^{3+} et B^{3+} (ou Nd^{3+} et B^{3+}). Les autres terres rares Ln^{3+} et les flux sans bore ne permettant pas d'autant améliorer la phosphorescence, on peut conclure que ces ions participent directement ou indirectement au mécanisme de phosphorescence.

La phosphorescence existe que les luminophores soient préparés sous la forme d'une couche mince ¹²⁵, d'un cristal ¹²⁶ ou d'une poudre, par voie solide (à 1300°C pendant quelques heures) ⁸⁷, par voie sol-gel (à 1150°C) ¹²⁷, par micro-ondes ¹²⁸ ou par combustion (à 600°C) ¹²⁹. Bien qu'annoncée à 20 heures ⁸⁷, la durée de la luminescence des échantillons commerciaux est plutôt de l'ordre de 5 heures.

2.b. Mécanismes de phosphorescence proposés pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$.

Trois mécanismes ont à ce jour été proposés pour décrire la phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$, le rôle de B^{3+} restant inconnu.

Mécanisme de Matsuzawa *et al.*

Le mécanisme de Matsuzawa *et al.* (Figure II.26), proposé dès la découverte du produit en 1996 ⁸⁷, est basé sur les mesures de photoconductivité menées par Abbruscato en 1971 sur $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ¹¹⁸. Ces expériences montrant que l'irradiation UV du luminophore induit une conductivité par trous, il apparaît donc logique que les charges piégées soient des trous. Les spectres d'excitation et d'émission étant caractéristiques de Eu^{2+} , les trous piégés sont ceux formés sur le niveau fondamental de l'état $4f^7$ de Eu^{2+} par l'excitation UV. Comme la phosphorescence est très largement améliorée par le dysprosium, le piège à trous est Dy^{3+} , et plus particulièrement le niveau fondamental de sa configuration $4f^9$. L'énergie thermique à température ambiante provoque le retour des trous dans la *bv*, puis sur l'euporium, où s'effectue la recombinaison radiative.

Pour expliquer la phosphorescence du luminophore, Matsuzawa *et al.* font donc l'hypothèse que le niveau fondamental de l'état $4f^7$ de Eu^{2+} est très proche en énergie de la *bv* (0.06 eV). Ils font par ailleurs intervenir dans l'état métastable les ions Eu^{+*} ($4f^7 5d^1$) et Dy^{4+} ($4f^{10}$).

Il faut noter que certains auteurs ont envisagé le piégeage des trous par les lacunes cationiques pour expliquer la phosphorescence du matériau sans Dy^{3+} ^{123,130}.

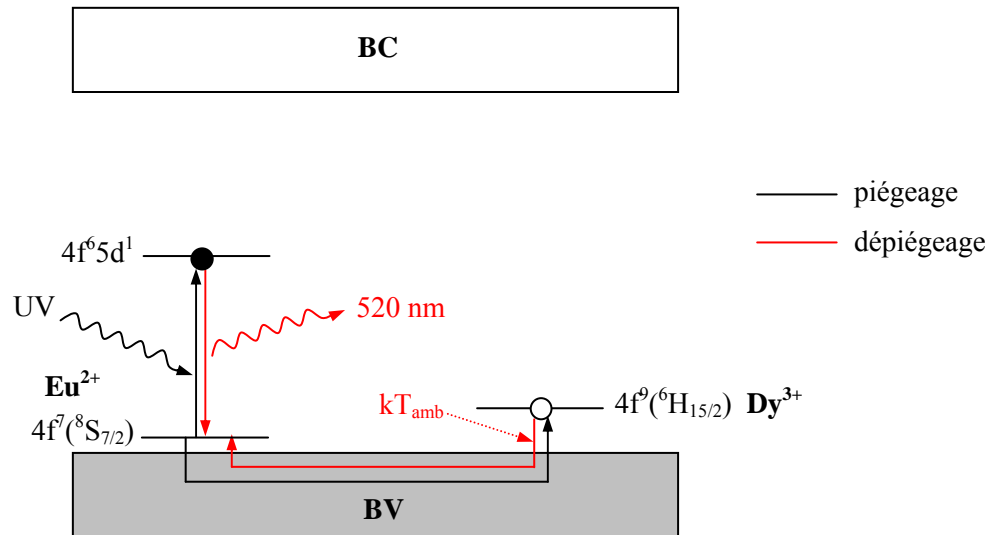


Figure II.26 : Mécanisme de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ proposé par Matsuzawa et al..

Mécanisme de Aitasalo et al.

Le mécanisme de phosphorescence proposé en 2001 par Aitasalo *et al.* pour $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ ¹²³ (Figure II.27) est toujours basé sur les mesures de photoconductivité d'Abbruscato, mais avec ici la prise en compte de la très grande instabilité chimique de l'espèce Eu^{+*} . En effet, la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} dans les oxydes nécessite déjà une énergie de l'ordre de 3.7 eV (proche UV) ⁴, et il apparaît donc hautement improbable que la réduction de Eu^{2+} en Eu^{+} puisse s'opérer sous le rayonnement visible. La seule solution permettant de concilier ces deux points est le transfert de l'énergie de recombinaison à l'euporium.

L'irradiation UV promeut un électron de la bv vers un niveau discret d'origine inconnue, puis le trou formé dans la bv part se piéger sur une lacune V_{Ca} . L'énergie thermique permet le transfert de l'électron du niveau inconnu vers une lacune V_{O} , depuis laquelle s'effectue la recombinaison avec le trou. L'énergie est transférée à Eu^{2+} , qui s'excite et se désexcite instantanément. Le rôle de Nd^{3+} est ici d'augmenter le nombre de lacunes cationiques.

Mécanisme de Beauger

Le mécanisme de phosphorescence proposé par Beauger en 1999 pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ¹¹¹ (Figure II.28) est très similaire à celui décrit par Aitasalo *et al.*. L'énergie thermique permet ici le dépiégeage dans la bv des trous situés sur V_{Sr} , puis la recombinaison avec les électrons présents sur le niveau d'origine inconnu. Le mécanisme de phosphorescence proposé pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Figure II.29) est différent. L'irradiation UV conduit à la formation de Eu^{3+} et Dy^{2+} . L'énergie thermique promeut un électron d'un niveau 4f de Dy^{2+} vers les niveaux 5d, puis l'électron est transféré sur les niveaux 5d de Eu^{3+} , où il se recombine radiativement.

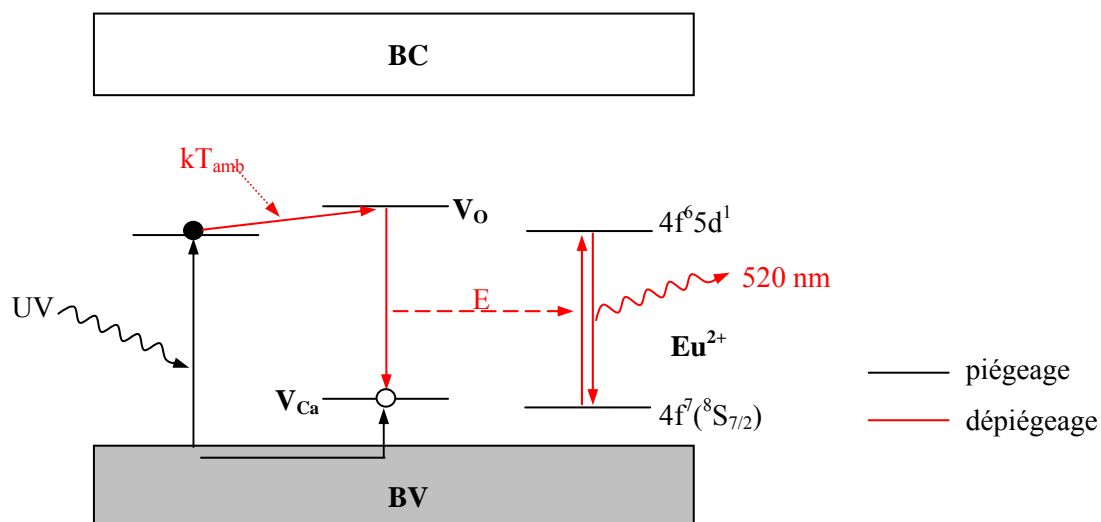


Figure II.27 : Mécanisme de phosphorescence de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ proposé par Aitasalo et al..

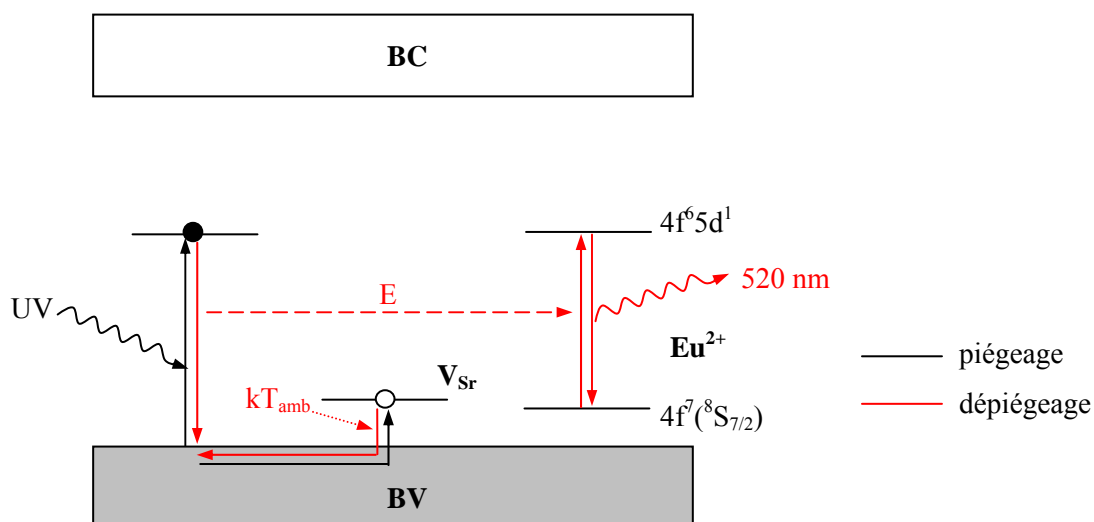


Figure II.28 : Mécanisme de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ proposé par Beauger.

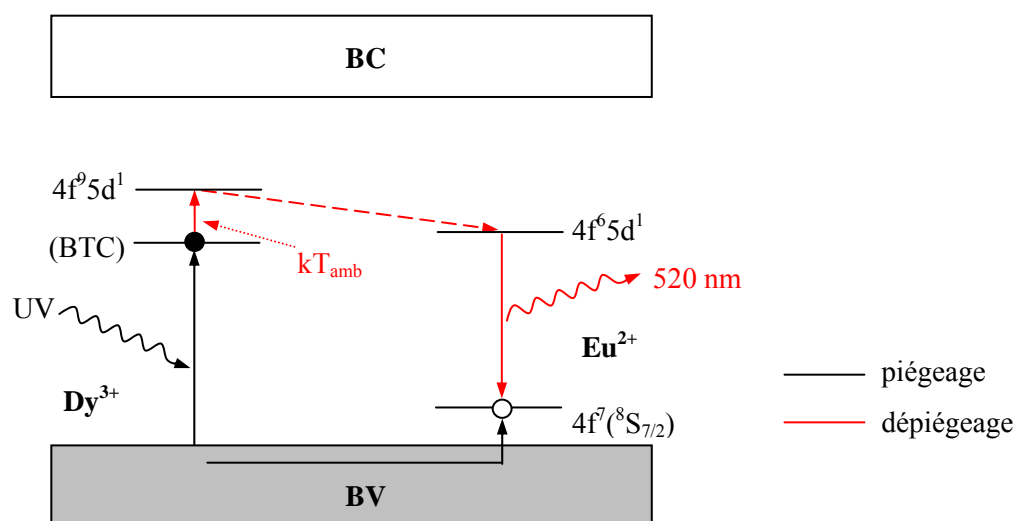


Figure II.29 : Mécanisme de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ proposé par Beauger.

Problèmes des mécanismes proposés

Des calculs de structure électronique ont été réalisés pour placer en énergie les niveaux de Eu^{2+} dans la *bi*. Ces calculs ont été menés tout d'abord avec le code VASP (ENCUT = 500 eV, 56 atomes, $d_{\text{Eu-Eu}} > 8.8 \text{ \AA}$, 14 points-k irréductibles), puis avec le code WIEN2K (RKMAX = 7, 28 atomes, 10 points-k irréductibles) pour placer en énergie les niveaux 4f de Eu^{2+} non pris en compte par le code VASP. Les distances moyennes Sr-O de 2.59 \AA passent à 2.53 \AA pour Eu-O, en raison de la plus petite taille de l'ion Eu^{2+} (1.20 \AA contre 1.21 \AA en environnement VII⁹⁶). Bien qu'imprécis, les calculs montrent que les **niveaux 5d et 4f de Eu^{2+} sont en fait situés respectivement au niveau du bas de la *bc* et vers le haut de la *bi*** (Figure II.30).

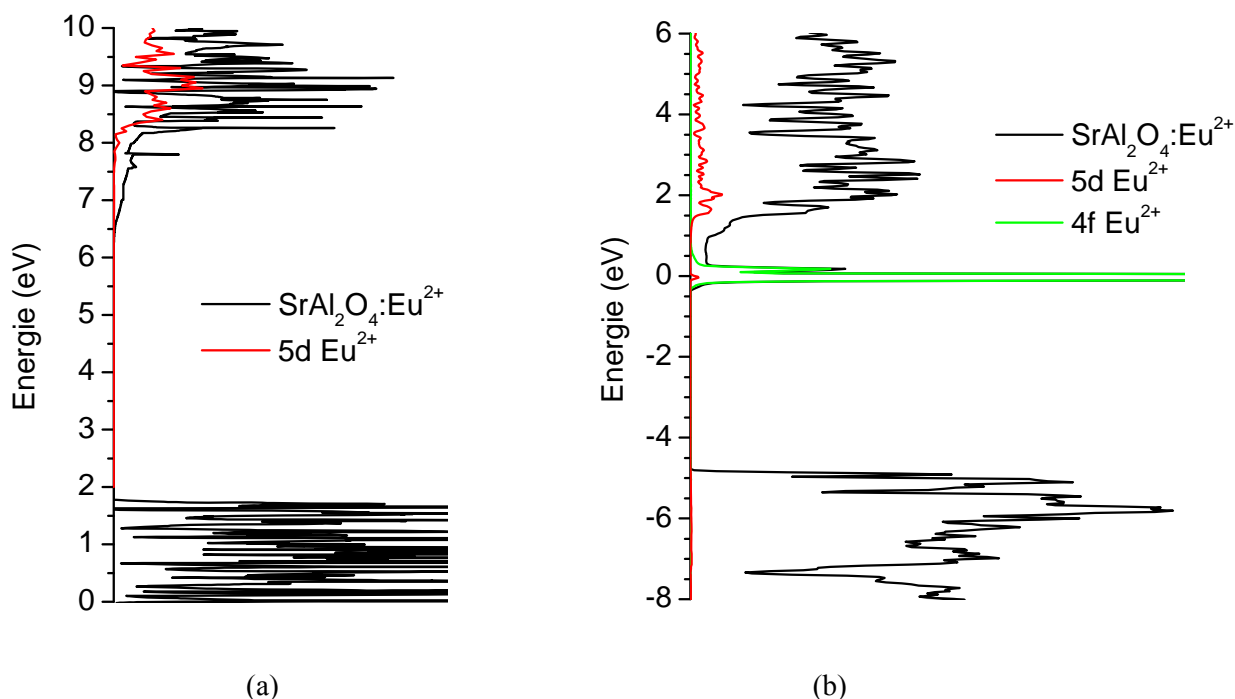


Figure II.30 : Structure électronique de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ et (a) projection des orbitales 5d de Eu^{2+} par le code VASP ou (b) projection des orbitales 4f et 5d de Eu^{2+} par le code WIEN2K.

Ce résultat est confirmé par des mesures XPS (reproductibles) menées par Danièle Gonbeau à Pau, qui placent les niveaux 4f de Eu^{2+} à approximativement 3 eV du haut de la *bv*, i.e. au milieu de la *bi* avec le gap de 6.5 eV (Figure II.31). Le massif situé à environ 1.5 eV de la *bv* est probablement dû aux lacunes cationiques.

Le mécanisme proposé par Matsuzawa *et al.*, qui place les orbitales de Eu^{2+} dans le bas de la *bi*, est donc impossible.

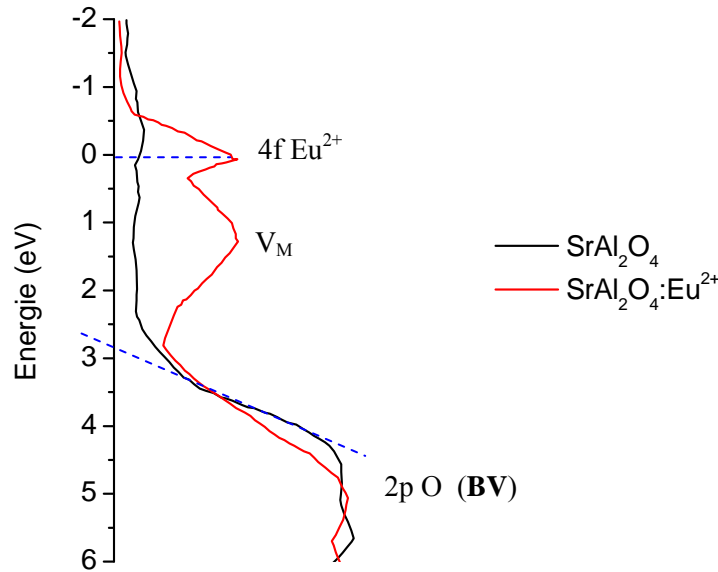


Figure II.31 : Mesure XPS pour SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$.

Des mesures RPE menées pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ montrent par ailleurs que la **concentration de Eu^{2+} décroît pendant l'excitation UV puis croît pendant la phosphorescence** ¹¹⁶. Cette observation démontre que Eu^{2+} participe directement au processus de piégeage, et interdit donc les mécanismes de transferts d'énergie décrits par Aitasalo *et al.* et Beauger.

Le mécanisme proposé par Beauger pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pose quant à lui le problème de faire apparaître l'espèce hautement instable Dy^{2+} sous excitation visible.

On s'aperçoit qu'aucun des mécanismes de phosphorescence proposés dans la littérature n'est satisfaisant. Un nouveau mécanisme est ici discuté, après avoir été brièvement présenté dans un souci de clarté.

Nouveau mécanisme de phosphorescence

L'excitation UV permet la promotion d'un électron des niveaux 4f de Eu^{2+} vers les niveaux 5d, ainsi que la promotion d'un électron de la *bv* vers les niveaux 4f inoccupés de Eu^{3+} (Figure II.32). Les électrons promus sur les niveaux 5d sont piégés par les lacunes d'oxygène $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ situées à proximité de Eu^{2+} , tandis que les trous formés dans la *bv* sont piégés par des lacunes cationiques V_{Sr}'' ou V_{Al}''' dans un processus délocalisé. Ces deux types de piégeage conduisent à des espèces stables chimiquement, Eu^{3+} et Eu^{2+} respectivement. L'énergie thermique à température ambiante permet le retour progressif et localisé des électrons piégés vers les orbitales 5d de Eu^{3+} , suivi de la désexcitation radiative $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+*} . Parallèlement, les trous dépiégés migrent dans la *bv* jusqu'à se retrouver à proximité de Eu^{2+} , puis se recombinaient radiativement avec les électrons situés sur les niveaux $4f^7(^8S_{7/2})$. Les émissions sont respectivement verte (520 nm) et bleue (450 nm). Il reste désormais à prouver ce mécanisme très différent de ce qui est aujourd'hui proposé.

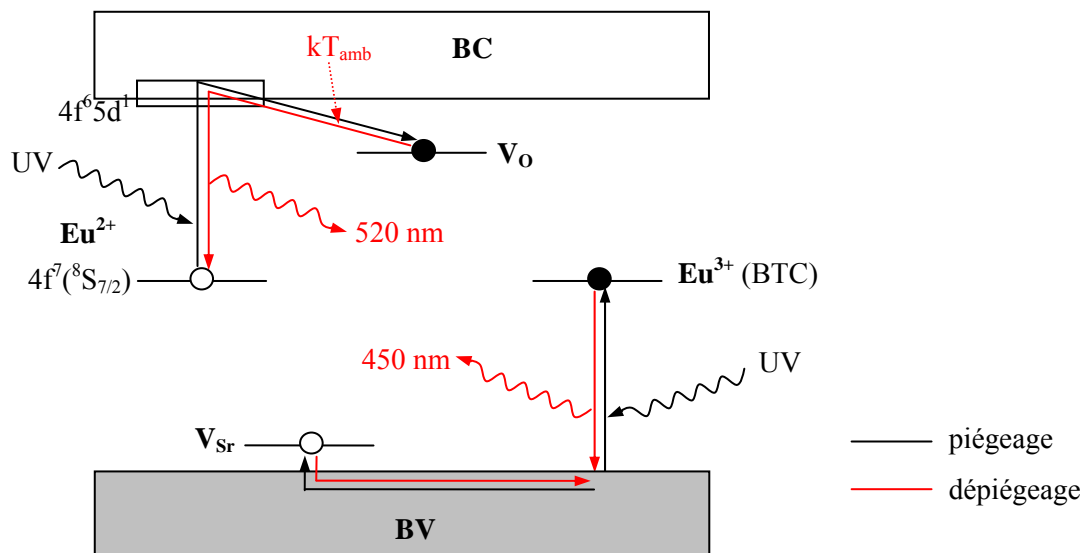


Figure II.32 : Mécanisme de phosphorescence proposé pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.

Origine de la conductivité

La seule solution permettant de concilier le placement en énergie des orbitales de Eu^{2+} et la baisse de sa concentration pendant l'excitation est de considérer le **piégeage des électrons promus sur les orbitales 5d de Eu^{2+}** . Mais alors, comment peut-on expliquer la photoconductivité par trous ?

Pour répondre à cette question, il faut se souvenir qu'il existe une seconde émission de luminescence à 450 nm qui n'est pas encore attribuée. Le gap étant de 6.5 eV, la transition entre la *bv* et la *bc* est impossible sous excitation UV-visible. Beauger attribue lui la luminescence bleue à une désexcitation depuis un niveau discret d'origine inconnue vers la *bv*¹¹¹. On sait que les niveaux associés aux lacunes cationiques et anioniques sont généralement trop près des bandes pour être responsables d'une émission à 2.8 eV. Cependant, il a déjà été noté l'existence d'un niveau situé à environ 3 eV de la *bv*, le niveau fondamental de l'état $4f^7$ de Eu^{2+} . **L'émission à 450 nm pourrait donc être attribuée à la transition depuis ce niveau vers la *bv***, faisant suite à une absorption par transfert de charge entre O^{2-} et Eu^{3+} . Les trous apparaissant dans la *bv* sont alors responsables de la photoconductivité.

Il est nécessaire à ce niveau de différencier cette transition de celle généralement reportée dans la littérature pour les ions Eu^{3+} dans les semi-conducteurs (dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ par exemple⁴). A la suite du transfert de charge entre O^{2-} et Eu^{3+} , il existe en effet en premier lieu un transfert non radiatif d'un électron d'un niveau rempli 4f de l'euprémium vers l'oxygène, menant ensuite aux transitions radiatives 4f-4f de Eu^{3+*} . L'ion intermédiaire Eu^{2+*} doit avoir un temps de vie très court eu égard à la charge et à la taille du cation qu'il substitue (Y^{3+} par exemple). Cependant, le cation substitué est ici Sr^{2+} , et l'on sait que Eu^{2+} est très stable dans la structure. La transition envisagée apparaît par conséquent tout à fait plausible.

Bien que la conductivité de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ subsiste après l'arrêt de l'excitation, il faut noter que la caractérisation par effet Hall de la nature des porteurs de charge mobiles a été menée seulement sous irradiation UV ^{87,118}. On peut donc se demander si, outre les électrons, les trous sont piégés. Une déconvolution à l'œil des courbes TL de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ mesurées entre -200 et 200°C ^{111,118} (avec une montée en température de 5 ou 30K/min changeant légèrement la position des pics TL) montre qu'il existe au minimum dix pics, à environ -170, -155, -135, -110, -85, -60, -35, 0, 25 et 70 °C (*Figures II.33.a et b*). L'analyse spectrale du pic TL à -170°C montre qu'il est dû aux deux émissions à 450 et 520 nm ¹¹¹ (*Figure II.34*). Comme il ne peut y avoir de transfert d'énergie de l'émission verte vers l'émission bleue, on en conclut que l'émission à 450 nm est directement associée à un dépiégeage, et par conséquent que des **trous se piègent**.

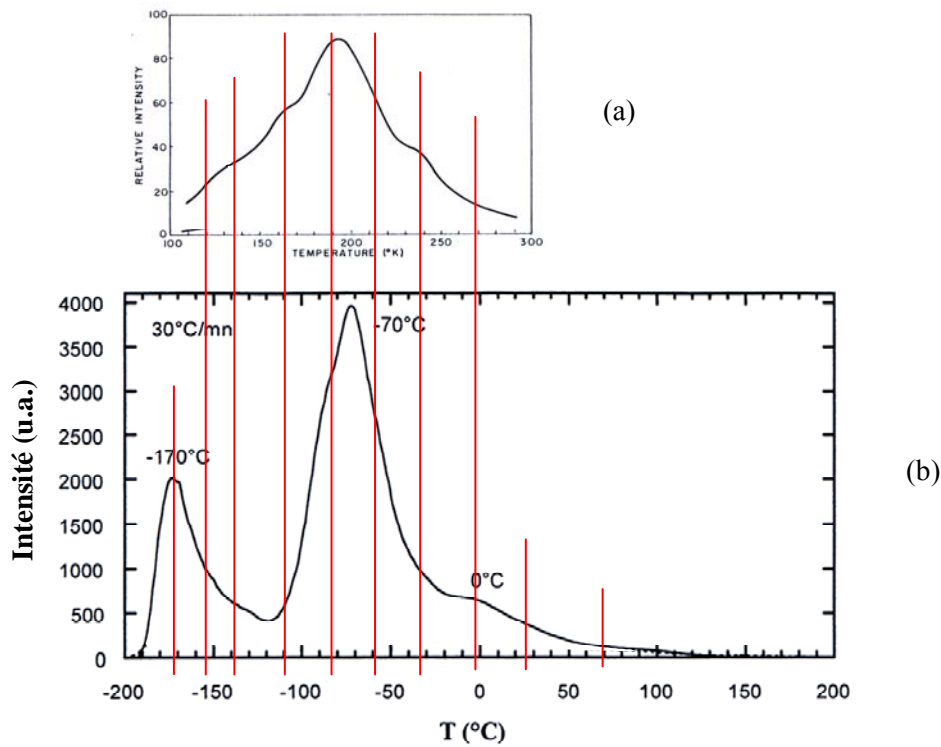


Figure II.33 : Courbes TL de $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_x$ pour (a) $x=5\%$ - $\lambda_{\text{exc}}=365\text{nm}/1\text{h}$ - $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ ¹¹⁸ et (b) $x=1\%$ - $\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}/2'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$ ¹¹¹.

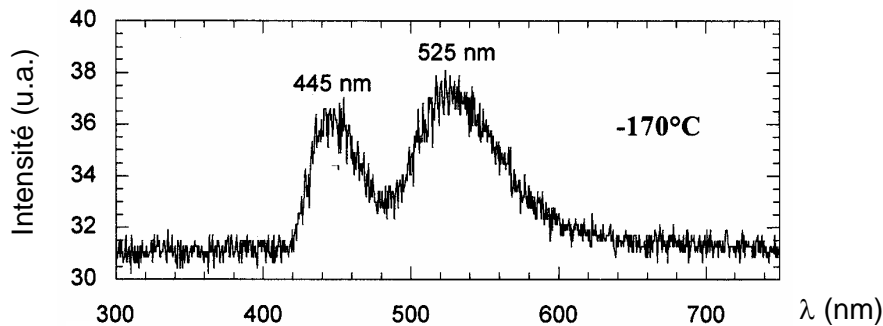


Figure II.34 : Analyse spectrale ($\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}/10'$) du pic TL à 100 K de $\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_\alpha$ (α petit) ¹¹¹.

La mesure d'Abbruscato *et al.* montre que la conductivité à température ambiante (300 K) est due aux trous, mais on peut se demander si elle est également due aux électrons. En effet, la conductivité des électrons pourrait être occultée si elle était moins importante que celle des trous, ou si la diffusion des électrons était moins rapide que celle des trous. On peut en douter, dans la mesure où la phosphorescence est très intense, et où la mobilité des électrons est généralement largement supérieure à celle des trous dans les oxydes. Une expérience précieuse mais jusqu'alors mal exploitée fournit une réponse définitive. A l'instar de la mesure de TL, la mesure de thermoconductivité renseigne sur le nombre de charges dépiégées via les bandes à une température, et donc à une profondeur de piège, donnée. La mesure de thermoconductivité sous irradiation UV, dans la mesure où les charges se repiègent en permanence, donne elle le nombre total de charges dépiégées via les bandes à une température donnée et à toutes celles inférieures. C'est en fait l'intégrale de la mesure de thermoconductivité sans irradiation. Cette seconde mesure a été menée par Matsuzawa *et al.* pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ⁸⁷ (Figure II.35).

Après une augmentation de 80 à 250 K, la conductivité sous irradiation atteint un plateau jusqu'à 300 K. Ceci signifie qu'il n'y a pas de dépiégeage de charges avec migration dans les bandes à 300 K. Or, la courbe TL de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ¹¹¹ confirme qu'il existe un dépiégeage très important à 300 K donnant lieu à la phosphorescence. On en conclut donc que la phosphorescence n'est pas associée à un dépiégeage avec migration dans la *bc*, et par conséquent que les **pièges à électrons sont proches des centres luminescents Eu^{2+}** .

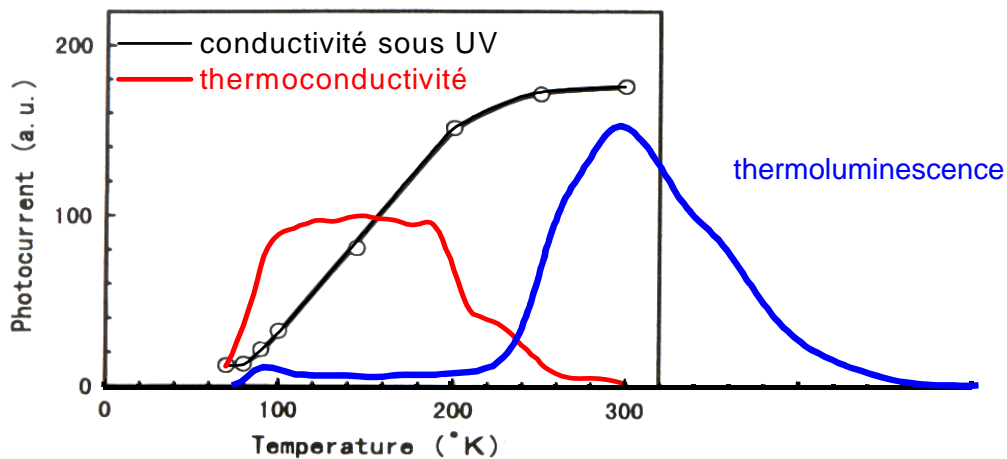


Figure II.35 : Courbe de conductivité sous irradiation UV ($\lambda_{exc}=365\text{nm}$) ⁸⁷, de thermoconductivité (obtenue par dérivation de la courbe noire) et de thermoluminescence ($\lambda_{exc}=254\text{nm}/2'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$) pour $\text{Sr}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.01}\text{Dy}^{3+}_{0.02}$ ¹¹¹.

La proximité du piège à électron et de l'activateur est envisageable, à la différence de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$, car le niveau 4f de Eu^{2+} où s'effectue la recombinaison radiative est très localisé. La recombinaison

directe depuis le piège est donc impossible. Selon les modèles de dépiégeage localisé présentés, l'électron peut être transféré entre le piège et Eu^{2+} via les orbitales 5d de Eu^{2+} ou via une déformation locale de la bc . Pour déterminer quel processus s'opère, il faut s'intéresser à l'évolution des courbes TL lorsque le contre-cation alcalino-terreux M^{2+} change (*Figure II.36*). Toutes les courbes semblent présenter le même massif de deux pics principaux, qui se déplace vers les hautes températures quand on passe de Sr^{2+} à Ba^{2+} puis Ca^{2+} . Si l'énergie du bas de la bc croît dans l'ordre différent $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, l'énergie de l'émission 4f-5d de Eu^{2+} augmente dans le même ordre Sr^{2+} (2.38 eV) $<$ Ba^{2+} (2.48 eV) $<$ Ca^{2+} (2.82 eV). On retrouve même la faible différence d'énergie entre Sr^{2+} et Ba^{2+} , et la grande différence d'énergie entre Ba^{2+} et Ca^{2+} . Ceci tendrait à prouver que le **dépiégeage des électrons du piège vers le centre luminescent s'effectue via les orbitales 5d de Eu^{2+}** .

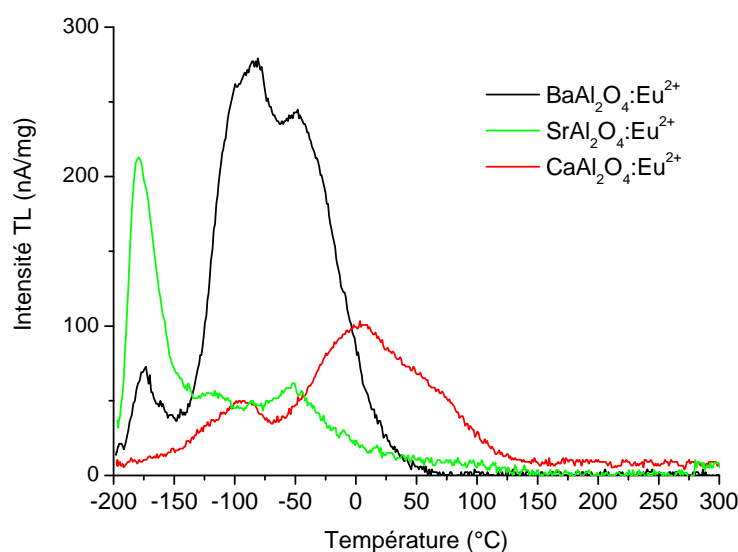


Figure II.36 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254\text{nm}/5'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$) de $\text{M}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$).

On peut se demander pourquoi la phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ n'est associée qu'au piégeage localisé des électrons. La raison principale tient probablement à la nature de la transition lors de l'excitation UV, car les électrons sont promus vers les niveaux 5d de Eu^{2+} , et non dans la bc . Le taux de photoionisation, i.e. la probabilité de passage des électrons dans la bc , n'est pas connu, mais la grande intensité de fluorescence laisse supposer qu'il doit être très faible.

La notion de proximité entre Eu^{2+} et le piège n'est pas encore clairement définie, car l'extension spatiale des orbitales 5d de Eu^{2+} est grande. Il n'est peut-être pas nécessaire que le piège soit dans la sphère de coordination de l'activateur.

La proximité de Eu^{2+} et de son piège associé permet tout d'abord d'expliquer l'absence de signal RPE associé aux électrons durant le piégeage ¹¹⁶, car le fort couplage spin-orbite entre les électrons piégés et les ions Eu^{2+} élargit le pic RPE, qui devient indétectable. La proximité permet

également d'expliquer la différence d'environnement chimique des ions Eu^{2+} émetteurs en fluorescence ou en phosphorescence, et donc la variation de la forme du spectre d'émission entre la fluorescence et la phosphorescence, ainsi qu'au cours de la phosphorescence (*Figure II.37*). L'intensité de luminescence due aux ions Eu^{2+} associés à des pièges de profondeur croissante devient en effet relativement de plus en plus importante durant la phosphorescence. Le décalage du maximum d'émission après 16 minutes de phosphorescence atteint 2 nm pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ et 6 nm (voire 10 nm¹³¹) pour $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.

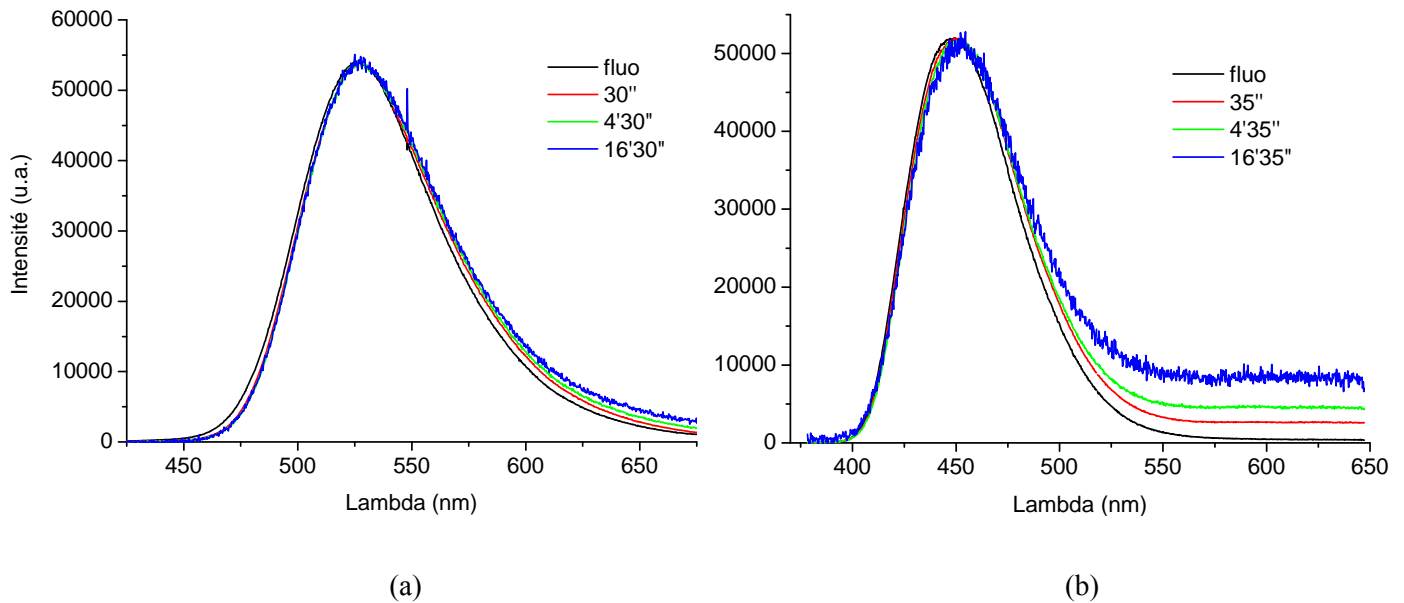


Figure II.37 : Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{\text{exc}}=340\text{nm}$) mesurés avec un détecteur CCD en fluorescence et au cours de la phosphorescence pour (a) $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ et (b) $\text{Ca}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$.

Origine de la phosphorescence

Si la phosphorescence est due au piégeage des électrons promus sur les niveaux 5d de Eu^{2+} , est-elle due également au piégeage de trous ? En d'autres termes, existe-t-il un transfert d'énergie entre les émissions à 450 et 520 nm à température ambiante ? La décroissance de l'intensité de l'émission bleue entre 150 et 270 K¹¹¹ (*Figure II.38*) peut en effet être due à une extinction thermique, mais également à une activation thermique du transfert d'énergie observé à basse température. La conductivité de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ à température ambiante, associée uniquement aux trous, dure plus longtemps que la phosphorescence¹³² (*Figure II.39*). On en conclut que la **phosphorescence** ne peut être due au piégeage de l'ensemble des charges, et qu'elle est donc **due seulement au piégeage des électrons**. Ceci signifie par ailleurs que **l'émission à 450 nm est éteinte thermiquement à température ambiante**.

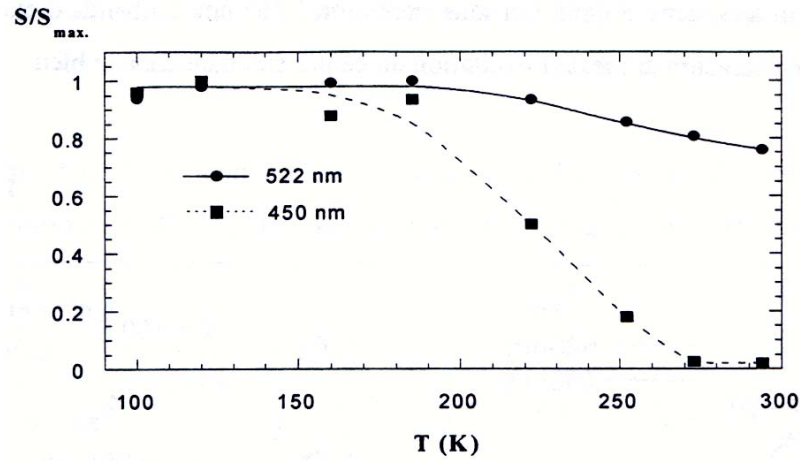


Figure II.38 : Evolution des intensités lumineuses à 450 et 520 nm ($\lambda_{exc}=365nm$) de $Sr_{0.99}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.01}$ en fonction de la température ¹¹¹.

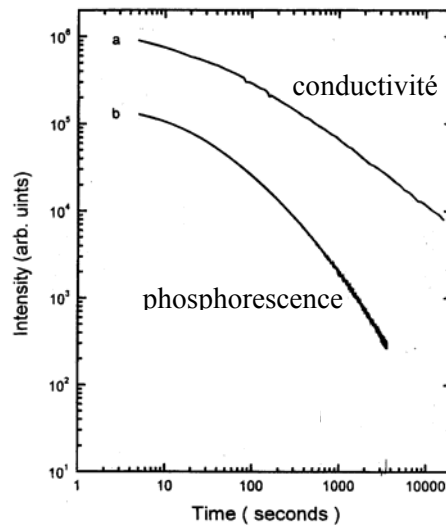


Figure II.39 : Déclins de la conductivité et de la phosphorescence ($\lambda_{exc}=420nm$) de $Sr_{0.97}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.01}Dy^{3+}_{0.02}$ ¹³².

Nature des pièges

La présence de pièges à électrons et à trous étant établie, il faut maintenant déterminer la nature et la profondeur de ces pièges. Le co-dopage de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ par Y^{3+} induit une décroissance de l'intensité de fluorescence à 450 nm ¹¹¹ (Figure II.24.a). Même si une diminution de la concentration en activateurs Eu^{3+} est envisageable avec une substitution préférentielle de Y^{3+} sur le site de Eu^{3+} , les faibles concentrations engagées laissent plutôt supposer que le nombre de pièges augmente. Comme l'atmosphère de synthèse réductrice ne permet pas la présence d'oxygènes interstitiels, les lacunes

cationiques sont les pièges à trous. La formation de V_{Al}''' étant défavorable en énergie du fait des courtes distances Al-O, V_{Sr}'' est le principal piège à trous.

La phosphorescence est améliorée grâce à une sous-stœchiométrie en Sr^{2+} ¹³³ (Figure II.40), et abaissée par une substitution $Al^{3+} \leftrightarrow Si^{4+}$ ¹³⁴. La concentration en lacunes d'oxygène étant alors respectivement augmentée et diminuée du fait du respect de l'électroneutralité, on en conclut que $V_O^{\circ\circ}$ est le piège à électrons.

Il a été vu qu'il existe au minimum dix types de pièges différents dans $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$. Cette multiplicité est probablement due aux différents sites cristallographiques, aux associations de défauts, au remplissage des lacunes (profondeur différente de $V_O^{\circ\circ}$ et F^+), ainsi qu'éventuellement aux différentes distances séparant la lacune $V_O^{\circ\circ}$ de Eu^{2+} .

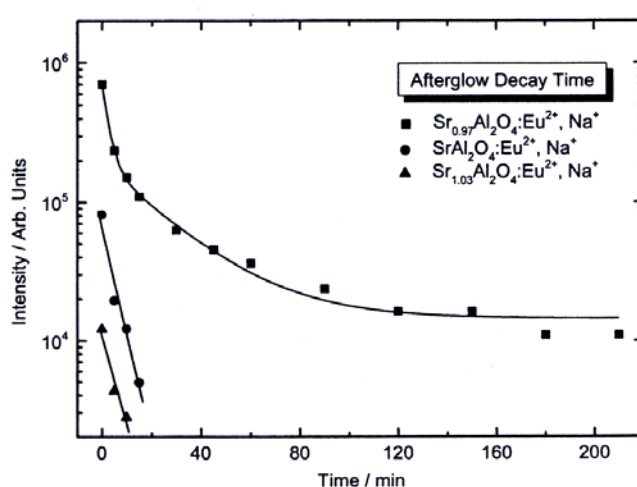


Figure II.40 : Courbes de phosphorescence ($\lambda_{exc}=350nm/3'$) de $Sr_{0.97\pm x}Al_2O_{4\pm x}:Eu^{2+}_{0.01}Na^{+}_{0.02}$ ¹³³.

Profondeur des pièges

Le niveau discret associé à $V_O^{\circ\circ}$ est dû principalement aux orbitales sp^3 vides des deux Al^{3+} ne participant plus à une interaction antiliante avec O^{2-} , mais également aux orbitales 4d, 5s et 5p des Sr^{2+} voisins. La liaison Al-O étant forte ($d_{Al-O} \approx 1.7 \text{ \AA}$), la stabilisation, et donc la profondeur de piège, sont importantes. Le niveau associé à V_{Sr}'' est dû aux orbitales sp^3 de O^{2-} ne participant plus à une interaction liante avec Sr^{2+} , mais la déstabilisation est assez faible eu égard aux grandes distances Sr-O ($d_{Sr-O} \approx 2.7 \text{ \AA}$). Le niveau associé à V_{Al}''' est dû aux paires libres des quatre O^{2-} ne participant plus à une interaction liante avec Al^{3+} . La déstabilisation est très importante du fait des répulsions coulombiennes entre les ions et des répulsions dues aux recouvrements orbitaux. Ces considérations chimiques suggèrent que les pièges à trous associés à V_{Sr}'' sont globalement moins profonds que les pièges à électrons associés à $V_O^{\circ\circ}$. Les mesures qui suivent viennent corroborer cette hypothèse.

La grande augmentation du pic TL à -170°C lors du co-dopage par Y^{3+} ¹¹¹ (Figure II.41) suggère que ce pic est dû au piège à trous V_{Sr}'' . Les pics TL à 0, 25 et 70°C sont nécessairement associés à $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, car l'émission bleue due au piégeage des trous est éteinte. Le déplacement des pics à -110 , -85 , -60 et -35°C dans le sens de variation de l'énergie du bas des orbitales 5d de Eu^{2+} lors du changement de M^{2+} (Figure II.36) permet de les associer principalement à $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$.

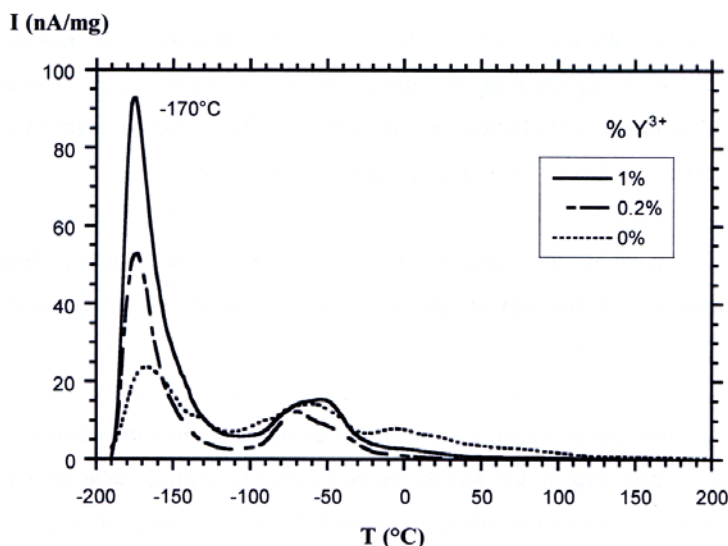


Figure II.41 : Courbes TL ($\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}/2'$ - $\beta=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de $\text{Sr}_{1-\alpha-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Y}^{3+}_x$ (α très petit) ¹¹¹.

Cette extinction thermique de l'émission bleue au-dessus de 270 K (0°C) empêche la détection des pièges à trous profonds par TL. Seule la mesure de thermoconductivité permet ici de déceler les pièges à trous, mais Matsuzawa *et al.* n'ont mené ce type de mesure que pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ co-dopé par Dy^{3+} , sous irradiation UV, et jusqu'à une température de 300 K seulement. La comparaison des courbes de thermoconductivité (due seulement aux trous) et de TL (due seulement aux électrons à partir de 270 K) (Figure II.35) permet malgré tout de confirmer que les **pièges à trous associés à V_{Sr}'' sont globalement moins profonds que les pièges à électrons associés à $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$** . Le faible nombre de points expérimentaux de la mesure de Matsuzawa *et al.* empêche de discerner les plateaux intermédiaires, et donc de déterminer précisément la profondeur des différents pièges à trous.

L'émission bleue participe pleinement à l'émission TL jusqu'à 150 K (après un transfert ou non à l'émission verte). La comparaison des courbes de thermoconductivité (associée aux trous) et de TL (alors associée à la fois aux électrons et aux trous) jusqu'à cette température (Figure II.35) permet donc de constater que l'échelle de représentation de la TL est trop petite d'un rapport 10 au minimum. Ceci ne veut pas dire qu'il existe plus de pièges à électrons, mais s'accorde parfaitement avec l'attribution de l'émission à 450 nm, car le nombre d'activateurs Eu^{3+} (associés au piégeage de trous) est beaucoup plus faible que le nombre d'activateurs Eu^{2+} (associé au piégeage d'électrons).

Les pièges simples V_{Sr}'' et $V_O^{\circ\circ}$ ont été étudiés par des calculs de structure électronique menés avec le code VASP (ENCUT = 400 eV, 84 atomes, $d_{V_{Sr}-V_O} > 8.2 \text{ \AA}$, 14 points-k irréductibles). On s'aperçoit que la maille se distord ($\alpha = 90.74^\circ$, $\beta = 91.94^\circ$ et $\gamma = 89.46^\circ$), en raison du grand réarrangement structural autour de la lacune d'oxygène (*Figure II.42*). Les deux ions Al^{3+} entourant l'oxygène manquant s'écartent de la lacune pour se placer en environnement triangulaire ($d_{Al-O} = 1.70 \text{ \AA} * 3$, contre $1.75 \text{ \AA} * 4$ initialement), voire dans un tétraèdre déformé ($d_{Al-O} = 1.73 \text{ \AA} * 2 + 1.75 \text{ \AA} + 1.98 \text{ \AA}$).

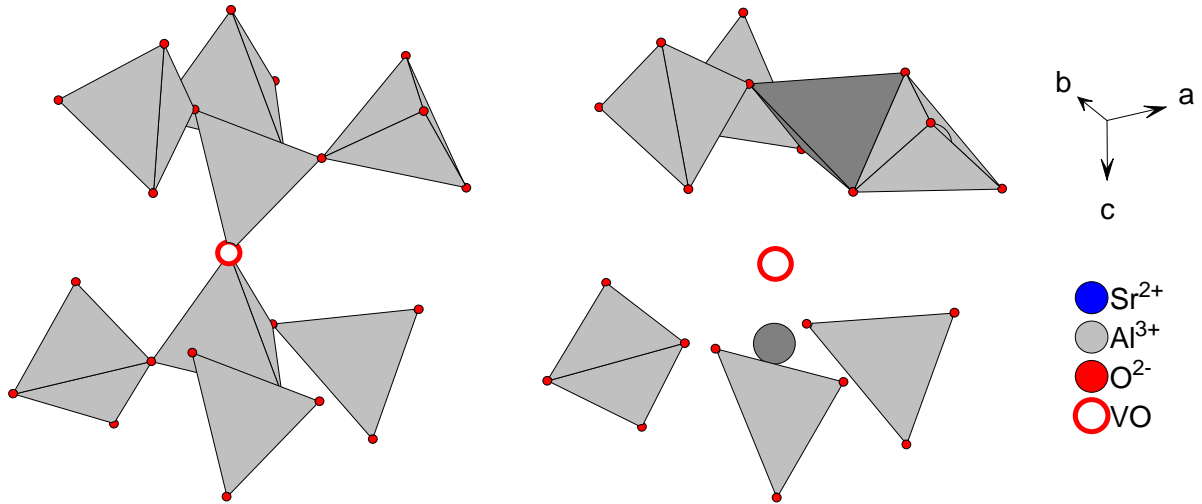


Figure II.42 : Relaxation structurale autour de $V_O^{\circ\circ}$.

On voit bien apparaître deux niveaux discrets dans la *bi*, juste au-dessus de la *bv* et au-dessous de la *bc* (*Figure II.43*). Le niveau associé à V_{Sr}'' , dû aux orbitales 2p pleines de O^{2-} , est situé à environ 0.15 eV de la *bv*. Cette énergie est assez proche de celle calculée pour le pic TL à -170°C par la formule d'Urbach (0.20 eV). Le niveau associé à $V_O^{\circ\circ}$, dû principalement aux orbitales 3s et 3p de Al^{3+} ainsi qu'aux orbitales 4d, 5s et 5p de Sr^{2+} , est situé à environ 0.60 eV de la *bc*. Cette profondeur ne correspond pas à celle mesurée par TL (pic principal vers -60°C sur les *figures II.33 ou II.36*, soit 0.4 eV), car la profondeur du piège à électron est en réalité définie par rapport à l'énergie la plus basse des orbitales 5d de Eu^{2+} , et car la lacune considérée dans le calcul n'est pas proche d'un ion Eu^{2+} . Ces calculs permettent malgré tout de confirmer que les pièges à électrons sont plus profonds que les pièges à trous.

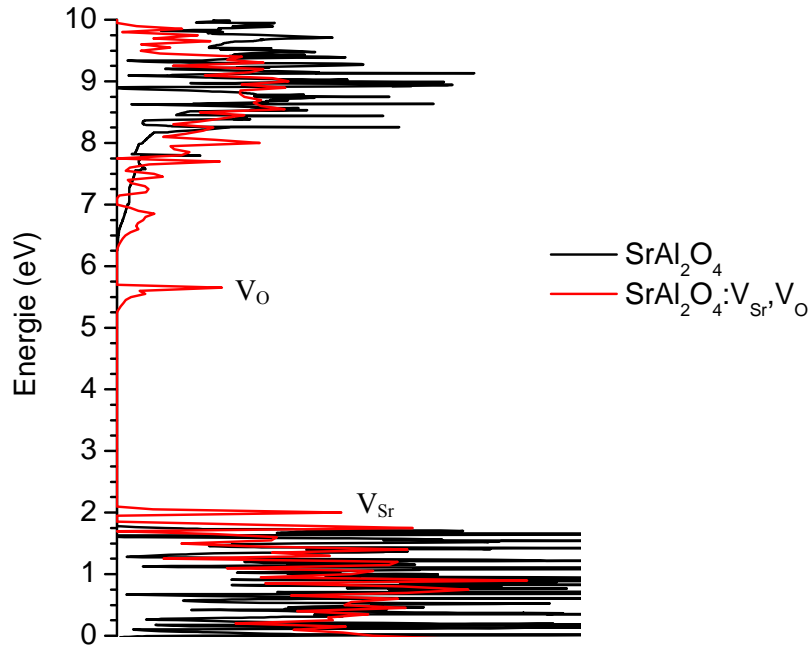


Figure II.43 : Structure électronique de SrAl_2O_4 et $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{V}_{\text{Sr}},\text{V}_{\text{O}}$.

2.d. Rôle de Dy^{3+} et B^{3+} .

Rôle de Dy^{3+}

La phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ est largement améliorée grâce au co-dopage par Dy^{3+} . Cependant, la réduction (et l'oxydation) de la terre rare étant très difficilement envisageable sous excitation UV-visible, le rôle de Dy^{3+} doit être indirect. Le co-dopant peut soit augmenter le nombre de pièges (lacunes $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ proches de Eu^{2+}), soit en changer la profondeur, soit les deux à la fois. Des mesures de TL démontrent que la dernière hypothèse est la bonne ¹¹¹ (Figure II.44), car le principal massif TL à 200 K (-70°C) se déplace à 300 K (30°C) et devient beaucoup plus intense lors du co-dopage par Dy^{3+} .

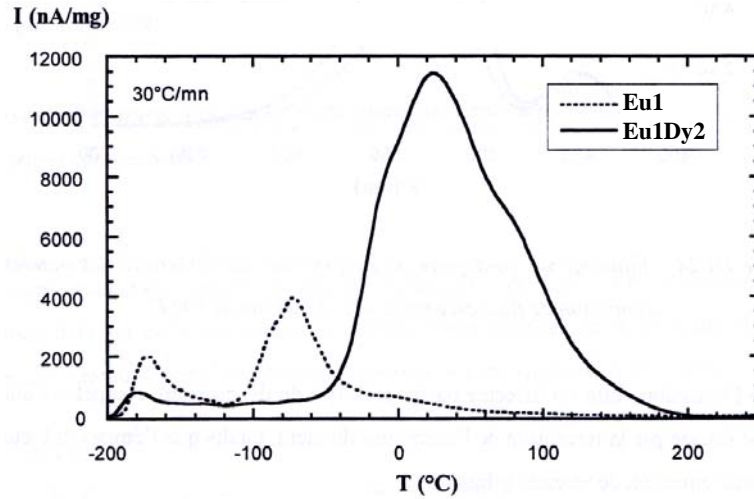


Figure II.44 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254nm/2'$ - $\beta=30^{\circ}C/min$)
de $Sr_{0.99}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.01}$ et $Sr_{0.97}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.01}Dy^{3+}_{0.02}$ ¹¹¹.

Du point de vue de l'équilibre des charges, le co-dopage par Dy^{3+} induit une réduction, et non une augmentation, du nombre de lacunes anioniques dans le luminophore. Par ailleurs, Dy^{3+} et $V_O^{\circ\circ}$ sont tous deux déficitaires en électrons, et ils devraient avoir tendance à s'éloigner l'un de l'autre, de telle sorte que Dy^{3+} ne devrait pas pouvoir changer l'énergie des pièges. Une vision classique du problème ne permet donc pas d'expliquer l'amélioration de la phosphorescence.

A l'inverse, le modèle d'agglomération et de stabilisation des défauts présenté pour $ZnS:Cu^+$ peut de nouveau être utilisé pour expliquer le rôle de Dy^{3+} . Les énergies d'ionisation de Sr^{2+} et Eu^{2+} étant respectivement de 43.7 et 25.0 eV ⁹⁷, on s'aperçoit que les lacunes $V_O^{\circ\circ}$ et les co-dopants Dy^{3+} , déficitaires en électrons, ont tendance à se rapprocher de l'activateur Eu^{2+} pour être stabilisés. La phosphorescence étant due au piégeage sur les lacunes $V_O^{\circ\circ}$ qui sont proches de Eu^{2+} , l'attraction de Eu^{2+} et de $V_O^{\circ\circ}$ permet tout d'abord d'expliquer pourquoi la phosphorescence existe naturellement dans $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$. Par ailleurs, les co-dopants Ln^{3+} , attirés par les activateurs Eu^{2+} , se retrouvent également proches des pièges $V_O^{\circ\circ}$, et leurs orbitales pointent donc dans les lacunes. En fonction de leur énergie d'ionisation, ils vont pouvoir ainsi amplifier ou diminuer l'influence de Eu^{2+} sur les lacunes.

L'énergie d'ionisation des terres rares Ln^{3+} , de Eu^{2+} et des contre-cations alcalino-terreux augmente dans l'ordre (Figure II.45) :

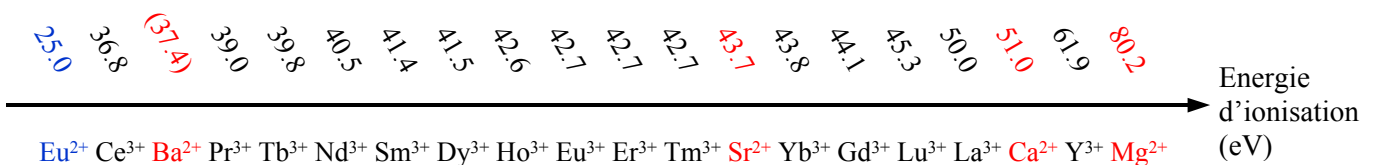
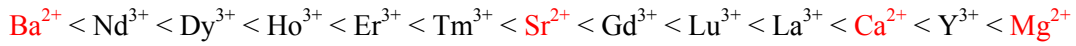


Figure II.45 : Energie d'ionisation de Ln^{3+} , Eu^{2+} et M^{2+} .

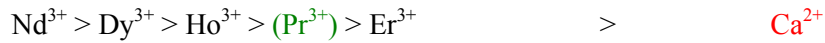
De cette série, on exclut évidemment l'ion Eu^{3+} car, même s'il peut être considéré comme un co-dopant comme il sera vu plus tard, il est présent lors de chaque synthèse. On peut également exclure les ions Sm^{3+} et Yb^{3+} , car ils existent principalement sous leur forme réduite Sm^{2+} et Yb^{2+} dans le luminophore comme le montrent des mesures de luminescence ¹³⁵. Il faut enfin considérer à part les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} , en raison de leur propension à exister sous leur forme oxydée Ce^{4+} , Pr^{4+} et Tb^{4+} . Les ions restants se classent dans l'ordre d'énergie d'ionisation croissante :



Or, le temps de déclin de la phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$ diminue dans l'ordre ¹³⁶ :



et le temps de déclin de la phosphorescence de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$ diminue dans l'ordre ¹³⁶ :



Tous les co-dopants Ln^{3+} ayant une énergie d'ionisation inférieure à celle du contre-cation alcalino-terreux conduisent bien à une amélioration de la phosphorescence (et inversement). Les terres rares Ce^{3+} , Tb^{3+} , et dans une moindre mesure Pr^{3+} , contribuent à attirer les lacunes, mais les stabilisent peu (comme il sera vu en TL pour la matrice $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ dans le chapitre III), pour une raison encore inconnue. C'est également probablement le cas de Eu^{2+} (oxydable en Eu^{3+}), ce qui limite les propriétés de phosphorescence des luminophores non co-dopés.

Il faut noter que la prise en compte de la taille des terres rares Ln^{3+} ne permet pas de retrouver l'ordre des propriétés de phosphorescence.

Si la phosphorescence dure plus longtemps grâce au co-dopage par Dy^{3+} , c'est aussi le cas de la conductivité, qui est moins longue que la phosphorescence sans Dy^{3+} ¹¹⁸ (*Figure II.46.a*), et plus longue avec ¹³² (*Figure II.46.b*). La légère variation en intensité et en position du pic TL à -170°C lors du co-dopage par Dy^{3+} (*Figure II.44*) montre pourtant que la concentration et l'énergie de V_{Sr}'' changent peu. Il est donc très probable que des lacunes V_{Al}''' apparaissent, formant un piège de profondeur supérieure à $V_{\text{O}}^{\circ\circ}$ comme attendu. Ce piège profond ne peut être détecté par TL, car le dépiégeage intervient pour une température supérieure à la température d'extinction de l'émission à 450 nm. Il est malgré tout observé grâce à une mesure RPE, à $g=2.007$, en plus du piège à électrons à $g=1.999$ ¹³⁷ (*Figure II.47*).

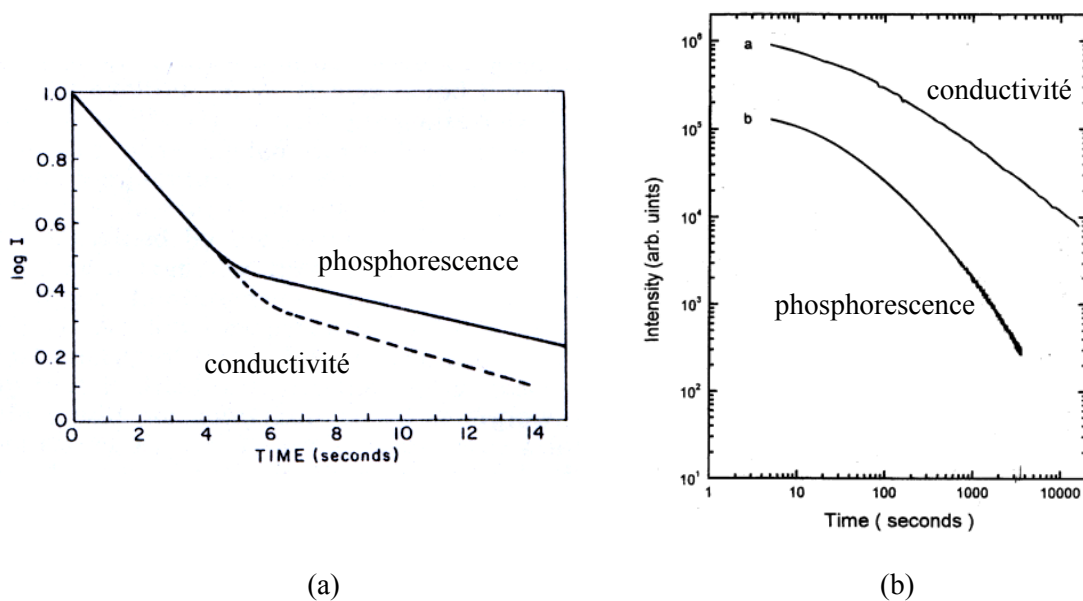


Figure II.46 : Déclins de la phosphorescence et de la conductivité de (a) $Sr_{0.95}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.05}$ ($\lambda_{exc}=366nm$)¹¹⁸ et (b) $Sr_{0.97}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0.01}Dy^{3+}_{0.02}$ ($\lambda_{exc}=420nm$)¹³².

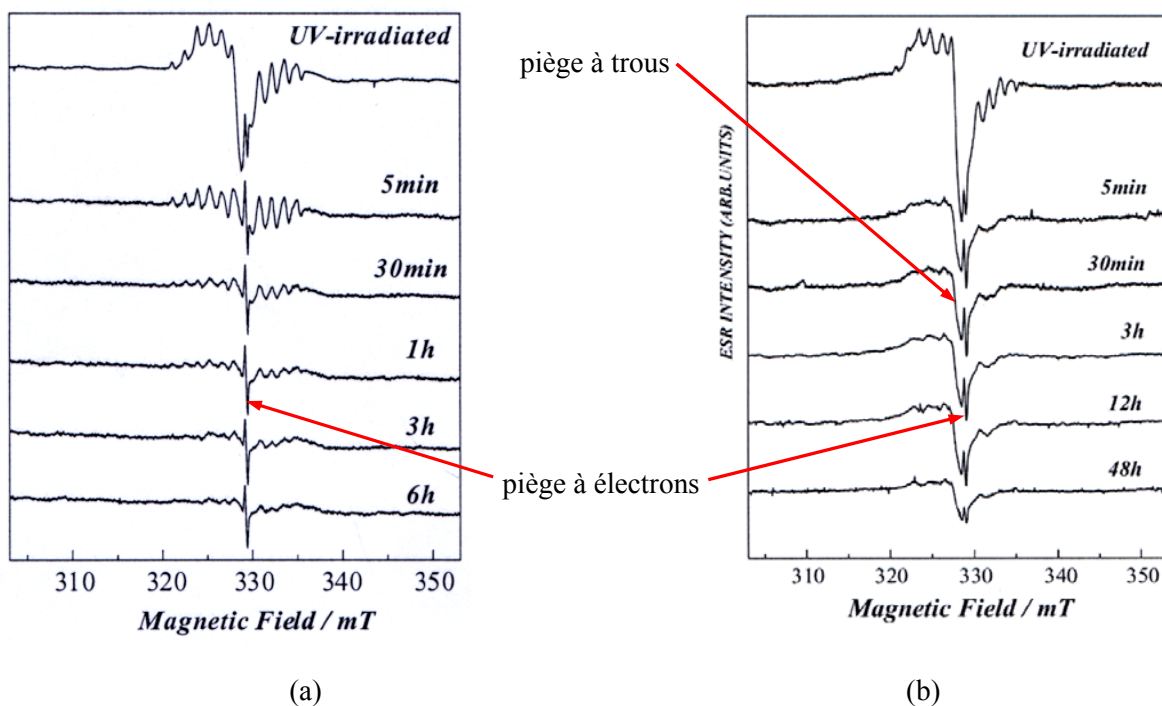


Figure II.47 : Déclin du signal RPE ($\lambda_{exc}=UV$) de (a) $SrAl_2O_4$ et (b) $Sr_{0.995}Al_2O_4:Dy^{3+}_{0.005}$ ¹³⁷.

Rôle de B^{3+}

La phosphorescence de $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ est encore améliorée grâce au co-dopage par B^{3+} . Cependant, la réduction ou l'oxydation du cation étant très difficilement envisageable sous excitation UV-visible, son rôle doit être indirect. Le bore étant un fondant, on pourrait envisager qu'une plus grande cristallinité mène à une meilleure phosphorescence, mais l'ajout d'autres fondants (NH_4Cl , Li_2CO_3 , $Al(PO_3)_3$) n'améliore pas la phosphorescence ¹¹⁶.

On sait que la présence de B^{3+} favorise la création de lacunes $V_O^{\circ\circ}$, car l'environnement triangulaire est beaucoup mieux accepté par B^{3+} que Al^{3+} . Un fort co-dopage mène ainsi à la formation de $Sr_4(Al,B)_{14}O_{25}$, i.e. $Sr_{0.57}(Al,B)_4O_{3.57}$ ¹¹⁵. Cependant, si le nombre global de lacunes $V_O^{\circ\circ}$ augmente probablement, le nombre de lacunes près de Eu^{2+} n'est pas accru pour autant (il y a probablement déjà trop de lacunes avant le co-dopage). Le phénomène inverse est même plutôt favorisé (*Figure II.48*) ¹¹⁷, peut-être car les ions B^{3+} , situés préférentiellement près des lacunes $V_O^{\circ\circ}$, elles-mêmes situées préférentiellement près de Eu^{2+} , vont avoir tendance à défavoriser l'approche de plusieurs $V_O^{\circ\circ}$ près de Eu^{2+} du fait de leur énergie d'ionisation supérieure à celle de Al^{3+} (259.8 eV contre 120.2 eV) (cette observation sur l'influence du nombre d'activateurs et de pièges agglomérés sera discutée plus en avant dans le chapitre III).

L'amélioration de la phosphorescence est en fait probablement due à la proximité de B^{3+} avec les pièges, car la participation des orbitales vides du bore dans la formation du niveau associé à $V_O^{\circ\circ}$ en change l'énergie.

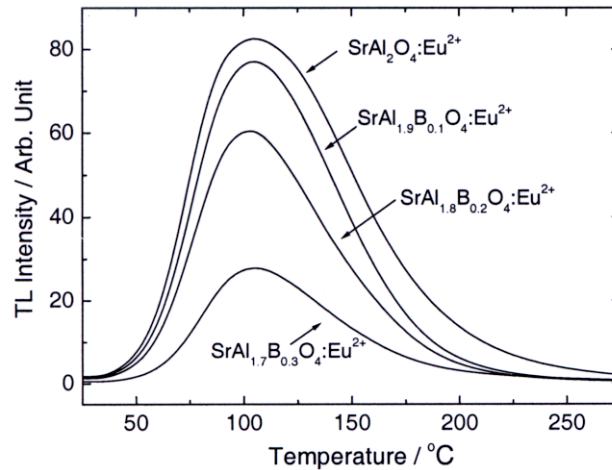


Figure II.48 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=360nm/UV$ - $\beta=30^\circ C/min$) de $Sr_{0.99}Al_{2-x}B_xO_4:Eu^{2+}_{0.01}$ ¹¹⁷.

3. Généralisation aux mécanismes de luminescence.

2.a. Mécanismes de phosphorescence.

Généralités

Des généralités sur les mécanismes de phosphorescence semblent pouvoir être dégagées des deux mécanismes décrits précédemment et de la liste des matériaux phosphorescents connus.

Au vu du grand nombre de matériaux phosphorescents désormais découverts, et au contraire de ce que la situation récente pouvait laisser supposer, il apparaît tout d'abord que l'existence de la phosphorescence n'est pas conditionnée à un ensemble de paramètres très particuliers. Le luminophore doit juste présenter une grande concentration de pièges de profondeur adéquate.

L'existence d'une forme phosphorescente (grâce au co-dopage) pour des luminophores connus pour leur utilisation à grande échelle dans des dispositifs fluorescents ($\text{ZnS}:\text{Cu}^+$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ et $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) laisse penser qu'**un grand nombre de matériaux fluorescents peuvent être rendus phosphorescents** (pendant des temps plus ou moins longs).

La cristallinité n'est pas un paramètre déterminant de la phosphorescence, dans la mesure où les flux ne contenant pas de bore n'améliorent pas la phosphorescence, et où des céramiques et les verres correspondants présentent des durées de phosphorescence du même ordre de grandeur.

La composition chimique de la matrice joue un rôle prépondérant dans les propriétés de phosphorescence, qui sera décrit plus tard ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ est par exemple beaucoup plus performant que $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ou $\text{Sr}_5\text{Al}_8\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$). Cependant, le mécanisme de phosphorescence ne dépend probablement pas de la matrice, mais plutôt de l'activateur. En effet, il apparaît que les mécanismes de phosphorescence ne font pas intervenir d'espèces chimiques instables (Eu^+ , $\text{Dy}^{4+}\dots$), même si la localisation des défauts eût pu laisser croire le contraire. Ceci a trois conséquences primordiales. Les pièges sont tout d'abord généralement des lacunes. L'apparition possible de la phosphorescence (avec des co-dopages) est ensuite conditionnée à la possibilité pour l'activateur de s'oxyder ou se réduire. Enfin, les mécanismes de phosphorescence vont dépendre de la propension du centre luminescent à être oxydé ou réduit.

Mécanismes de phosphorescence avec un activateur oxydable

Les centres luminescents Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , Cu^+ et Mn^{2+} existent sous la forme oxydée Eu^{3+} , Ce^{4+} , Tb^{4+} , Pr^{4+} , Cu^{2+} et Mn^{3+} , et le piégeage d'un de leurs électrons est donc possible. La phosphorescence existant sans co-dopant, le piégeage est probablement réalisé par des lacunes anioniques.

La phosphorescence associée à Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} et Pr^{3+} est due aux transitions $5d \rightarrow 4f$ ou $4f \rightarrow 4f$, mais toujours après une excitation vers les orbitales $5d$ ¹⁹. Les électrons ne se délocalisant souvent pas facilement dans la *bc* (cf $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$), on peut supposer que le piégeage est généralement localisé. Ce mécanisme est envisageable dans la mesure où le niveau de recombinaison $4f$ est très interne. A l'inverse, la recombinaison s'effectue sur des orbitales d étendues pour Cu^+ et Mn^{2+} , et le piégeage est donc nécessairement délocalisé (*Figure II.49*).

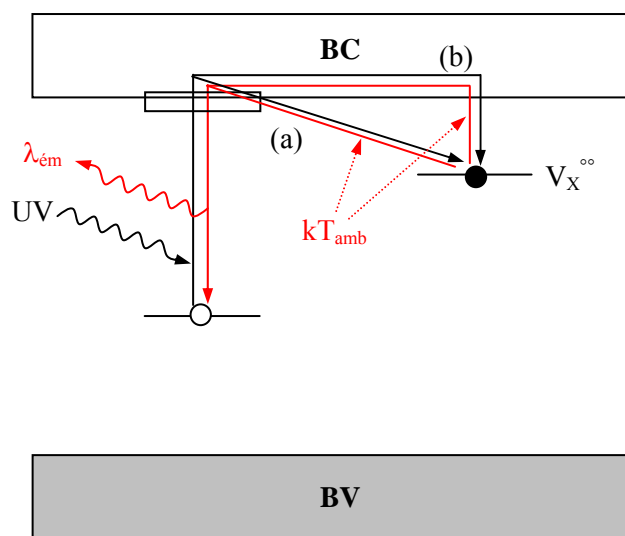


Figure II.49 : Mécanisme de phosphorescence pour (a) Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , et (b) Cu^+ , Mn^{2+} .

La plupart des résultats observés pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ d'une part, et $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ d'autre part, se retrouvent dans les matériaux où la phosphorescence est due à Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} et Mn^{2+} .

Des mesures d'absorption confirment tout d'abord que les activateurs Tb^{3+} , Pr^{3+} et Mn^{2+} s'oxydent bien en Tb^{4+} , Pr^{4+} et Mn^{3+} sous irradiation UV dans le verre $\text{Ca}_{59}\text{Mg}_7\text{Al}_{54}\text{Si}_7\text{O}_{161}$ ⁸¹.

Bien que des pièges à trous soient aussi détectés, les mesures RPE confirment que des électrons sont bien piégés dans $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$ ⁴², et les verres $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ⁷⁴ et $\text{Ca}_{59}\text{Mg}_7\text{Al}_{54}\text{Si}_7\text{O}_{161}:\text{Tb}^{3+}$ ^{79,80}. L'amélioration de la phosphorescence avec l'augmentation du rapport $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ dans le verre $\text{Sr}_4\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ⁷⁴ confirme que les pièges sont les lacunes V_O^∞ .

La phosphorescence de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}^{2+}$ est améliorée grâce au co-dopage par Nd^{3+} , puis Dy^{3+} , puis La^{3+} ²⁵, car leur charge les incite à venir se placer à proximité de Eu^{2+} (dont l'énergie d'ionisation est inférieure à celle de Ca^{2+}), et car leur énergie d'ionisation inférieure à celle de Ca^{2+} contribue à attirer les lacunes V_O^∞ près de Eu^{2+} . La phosphorescence de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ est elle obtenue grâce à un co-dopage par Co^{2+} ²⁷, d'énergie d'ionisation inférieure à celle de Ba^{2+} (33.6 et 37.4 eV respectivement). La différence avec les co-dopants Ln^{3+} généralement utilisés est le degré d'oxydation +II, ce qui implique que Co^{2+} n'est pas nécessairement proche de Eu^{2+} , et donc que l'intensité de la phosphorescence est limitée.

La problématique pour l'activateur Mn^{2+} est opposée, car les lacunes anioniques doivent être nécessairement éloignées de l'activateur pour servir de pièges. La phosphorescence de $MgGeO_3:Mn^{2+}$ ⁵⁴ est ainsi diminuée par toutes les terres rares Ln^{3+} , sauf par l'ytterbium qui existe probablement sous la forme Yb^{2+} . La plus faible énergie d'ionisation de Mn^{2+} par rapport à celles de Ln^{3+} , elles-mêmes plus faibles que celle de Mg^{2+} (33.7, [36.8-61.9] et 80.2 eV respectivement) explique pourquoi les co-dopants contribuent à attirer les lacunes anioniques près de Mn^{2+} , avec une recombinaison directe des charges. Afin d'éloigner V_O° de Mn^{2+} , il faut co-doper le luminophore par un cation dont la charge l'incite à venir se placer à proximité de Mn^{2+} , et dont l'énergie d'ionisation est supérieure à celle des cations de la matrice. Les ions Al^{3+} ou Ga^{3+} améliorent ainsi légèrement la phosphorescence dans $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ ⁵⁰ (les énergies d'ionisation de Al^{3+} , Ga^{3+} et Zn^{2+} sont respectivement de 120.2, 64.4 et 39.8 eV), sous réserve qu'ils soient utilisés en faible proportion pour ne pas trop diminuer le nombre global de lacunes anioniques (comme dans $ZnS:Cu^+, Al^{3+}$ fluorescent).

Que ce soit dans les systèmes $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ²⁹, $M_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ³¹ et $MMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ²⁶ (M=Ca, Sr, Ba), la phosphorescence est plus ou moins équivalente pour M=Sr ou Ca, mais largement diminuée pour M=Ba. Cette observation est cohérente avec le mécanisme de phosphorescence proposé et sera expliquée plus en détail lors de l'étude $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ dans le chapitre III.

Le spectre d'émission de $SrMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ est très différent entre la fluorescence et la phosphorescence (*Figure II.50.a*)³⁴. De la même façon, les décroissances lumineuses de Ce^{3+} situé sur les deux sites cristallographiques de $BaAl_2O_4$ sont différentes (*Figure II.50.b*)¹⁸. Ces phénomènes ne sont envisageables que si chaque centre luminescent Eu^{2+} ou Ce^{3+} est associé à un piège, par conséquent proche.

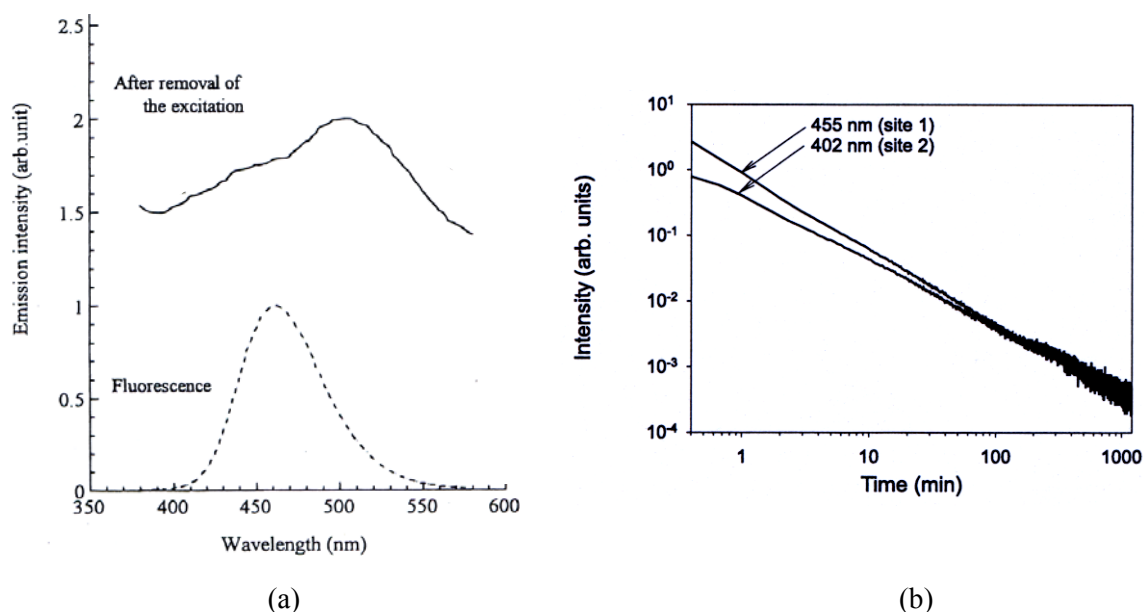


Figure II.50 : (a) Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=304nm$) en fluorescence et phosphorescence de $Sr_{0.99}MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}_{0.01}$ ³⁴ et (b) décroissances lumineuses ($\lambda_{exc}=UV$) de $Ba_{0.99}Al_2O_4:Ce^{3+}_{0.01}$ ¹⁸.

Dans le scintillateur BaFBr:Eu²⁺, des mesures de spectroscopie par "cross-relaxation" utilisant des techniques magnéto-optiques^{138,139} montrent que l'activateur Eu²⁺ est proche des pièges V_F[°] ou V_{Br}[°]. L'absence de variation du signal RPE de Eu²⁺ sous irradiation UV¹³⁹ ne signifie probablement pas que des trous sont également piégés, mais que le couplage de l'activateur avec la lacune est fort.

Mécanismes de phosphorescence avec un activateur réductible

Les centres luminescents Eu³⁺, Tm³⁺ et Sm³⁺ existent sous la forme réduite Eu²⁺, Tm²⁺ et Sm²⁺. Le piégeage d'un de leurs trous est donc possible, très probablement sur des lacunes cationiques.

De la même façon que pour l'émission bleue dans SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, on peut supposer que le piégeage est indifféremment localisé ou délocalisé (*Figure II.51*). L'émission de phosphorescence étant due aux transitions 4f→4f et les niveaux 4f étant très internes, on sait en effet que la recombinaison directe depuis un piège proche de l'activateur est impossible.

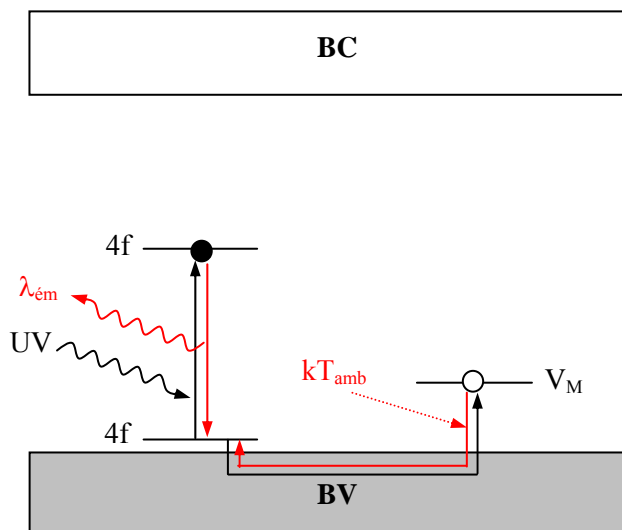


Figure II.51 : Mécanisme de phosphorescence pour Eu³⁺, Tm³⁺ et Sm³⁺.

Cette proposition de mécanisme permet d'expliquer de nombreuses observations restées incomprises.

La phosphorescence de **CaO:Eu³⁺** passe du rouge à l'orange au cours du temps, car le spectre d'émission initialement dominé par le pic à 616 nm devient de plus en plus dominé par le pic à 594 nm⁴⁴ (*Figure II.52*). On sait que la transition de dipôle magnétique ⁵D₀→⁷F₁ à 594 nm est la plus intense lorsque le site de Eu³⁺ est centrosymétrique, alors que des couplages orbitaux permettent à la transition de dipôle électrique ⁵D₀→⁷F₂ à 616 nm d'apparaître lorsque le site de Eu³⁺ est non-centrosymétrique⁴. L'évolution du spectre implique donc que les activateurs dont l'environnement est

symétrique émettent plus longtemps que les autres. La structure ne présentant qu'un seul site centrosymétrique de Ca^{2+} , et donc de Eu^{3+} , seule la présence de défauts à proximité de ce site peut le rendre non-centrosymétrique. Les défauts induits par le dopage par Eu^{3+} sont les lacunes V_{Ca}'' excédentaires en électrons, qui ont tendance à se rapprocher des activateurs Eu^{3+} qui créent un déficit d'électrons. Si l'on s'intéresse aux énergies d'ionisation de Ca^{2+} et Eu^{3+} (51.0 et 42.7 eV respectivement), on s'aperçoit que les lacunes V_{Ca}'' reçoivent plus de charge négative lorsqu'elles sont proches de Eu^{3+} , et que leur niveau associé est donc plus proche en énergie de la $b\nu$. La plus grande profondeur des pièges éloignés de Eu^{3+} permet de comprendre pourquoi les activateurs en environnement symétrique (i.e. éloignés de V_{Ca}'') émettent plus longtemps (avec l'hypothèse très probable que les trous sont préférentiellement capturés par le piège proche de Eu^{3+} lorsqu'il y en a un).

Quand on change l'alcalino-terreux, les propriétés de phosphorescence s'accroissent dans l'ordre $\text{Ba} \ll \text{Sr} < \text{Ca}$ ⁴⁴. En fait, plus l'énergie d'ionisation du cation (respectivement 37.4, 43.7 et 51.0 eV) est grande, plus l'énergie du piège éloigné de Eu^{3+} est élevée, et éventuellement moins le nombre de lacunes à migrer vers Eu^{3+} est grand.

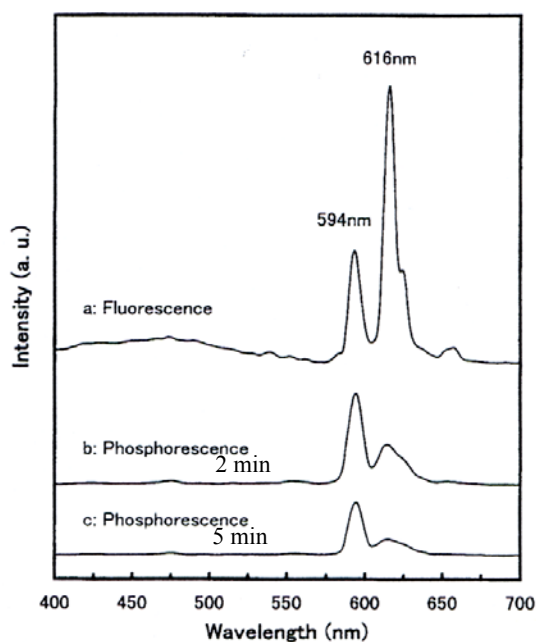


Figure II.52 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}/5'$) au cours de la phosphorescence de $\text{Ca}_{0.9995}\text{O}:\text{Eu}^{3+}_{0.0005}$ ⁴⁴.

Dans $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$, le spectre d'émission ne varie pas au cours de la phosphorescence ⁶¹ car le site de Y^{3+} est non-centrosymétrique. Cependant, la meilleure phosphorescence du luminophore lorsque la concentration en Eu^{3+} est faible ⁶⁰ confirme que les activateurs éloignés des pièges V_Y''' émettent plus longtemps.

Des mesures RPE sont en cours afin de confirmer que les activateurs Eu^{3+} se réduisent en Eu^{2+} sous excitation UV. Il reste cependant à déterminer le rôle des co-dopants. Les mesures TL montrent que le co-dopage par Ti^{4+} crée des pièges, à la différence du co-dopage par Mg^{2+} ⁶¹ (Figure II.53). La substitution de Y^{3+} par Ti^{4+} permet en fait de faire apparaître les lacunes cationiques qui étaient créées dès la substitution $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ dans CaO . Cependant, le nombre des lacunes apparaît très limité. Ceci s'explique très bien si l'on considère que le titane est majoritairement présent sous sa forme Ti^{3+} , en raison de la charge du site substitué et de la faible taille de Ti^{4+} par rapport à Y^{3+} (0.605, 0.67 et 0.90 Å pour Ti^{4+} , Ti^{3+} et Y^{3+} en environnement VI respectivement). La seule façon de forcer Ti^{4+} à exister est de co-doper également la matrice par un ion au degré d'oxydation +II. Du fait de la charge de Ti^{4+} , les lacunes V_Y''' et ce cation au degré +II ont tendance à se rapprocher de Ti^{4+} . Etant proche du piège, le cation doit participer à en augmenter la profondeur par rapport à la b_v , i.e. à lui céder le moins possible de charge négative. Le cation au degré +II possédant la plus grande énergie d'ionisation est Mg^{2+} .

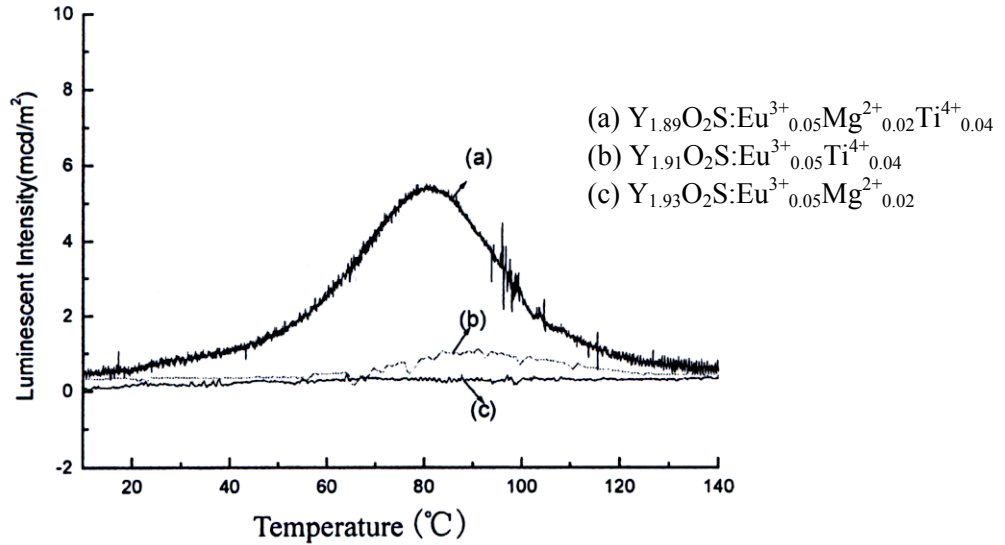


Figure II.53 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=365\text{nm}/5'$ - $\beta=150^\circ\text{C}/\text{min}$) de $\text{Y}_{2-x-y-z}\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}_x\text{Mg}^{2+}_y\text{Ti}^{4+}_z$ ⁶¹.

2.b. Implications en fluorescence.

L'aluminate $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ est le principal luminophore bleu utilisé dans les écrans plasma, et l'amélioration de ses propriétés de fluorescence a fait l'objet de nombreuses études. Les conditions qui permettent d'améliorer l'intensité de fluorescence, ainsi que la perte d'intensité avec le temps d'utilisation du luminophore dans l'écran, ne sont cependant toujours pas comprises. Aucune optimisation constructive du luminophore ne peut donc être entreprise.

Perte de fluorescence par piégeage

On sait qu'une perte de l'intensité de fluorescence est une des conséquences d'un phénomène de piégeage, qui conduit une partie des centres luminescents Eu^{2+} à émettre en phosphorescence et non en fluorescence. L'amélioration de la fluorescence est dans ce cas une problématique exactement opposée à l'amélioration de la phosphorescence, car il s'agit de diminuer le nombre de pièges, ou éventuellement leur profondeur.

On sait désormais que les pièges avec Eu^{2+} sont les lacunes anioniques situées à proximité de l'activateur. Une première idée est donc de co-doper le luminophore avec une terre rare présentant l'énergie d'ionisation la plus élevée possible (Y^{3+}), qui va repousser les lacunes $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ de Eu^{2+} . Une seconde idée est d'utiliser les terres rares qui diminuent la profondeur du piège tout en continuant à attirer les lacunes (Ce^{3+} ou Tb^{3+}). L'avantage de ce type de dopage est que l'on va dans le sens de la migration naturelle de $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ vers Eu^{2+} . La composition avec le co-dopant Ce^{3+} est justement l'objet du brevet déposé par Philips¹⁴⁰. De la même façon, l'ion Ce^{3+} est utilisé pour supprimer la phosphorescence de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ¹⁴¹. L'hypothèse de Blasse *et al.* selon laquelle Ce^{4+} pourrait servir de piège très profond ne rend pas compte de la situation une fois les pièges Ce^{4+} remplis.

Si l'on s'intéresse à tous les cations de degré d'oxydation +III et d'énergie d'ionisation élevée, on peut proposer l'utilisation du co-dopant Sc^{3+} (73.6 eV), mais sa faible taille (0.75 Å en environnement VI) risque d'être problématique. Une autre solution pour diminuer le nombre de pièges consiste à réaliser la synthèse du luminophore dans les conditions les plus douces possibles, afin que les lacunes ne puissent pas migrer.

Vieillissement du luminophore

La perte de l'intensité de fluorescence avec le temps d'utilisation du luminophore dans l'écran plasma¹⁴² (*Figure II.54*) pourrait être due à une oxydation des activateurs Eu^{2+} . Cependant, les courbes TL réalisées par B. Moine à Lyon et présentées au GDR Couleur à Nantes le 13/12/04 (*Figure II.55*) montrent que c'est un accroissement du nombre de pièges qui est à l'origine du phénomène. La création de nouveaux pièges pourrait être envisagée, mais les courbes TL prouvent que c'est la concentration des mêmes pièges qui augmente.

L'excitation répétée du luminophore lors de son utilisation induit un léger échauffement du matériau. Ceci permet donc aux lacunes $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ de migrer, et par conséquent de venir se placer à proximité de Eu^{2+} , auprès duquel elles peuvent agir en tant que piège. Le nombre de pièges est d'autant plus élevé que la migration, et donc l'échauffement, et donc l'énergie de l'excitation, sont élevés (*Figure II.54*).

La migration des défauts, surtout si elle n'est pas aléatoire, est un processus très difficile à contrer. Le refroidissement du matériau ou l'abaissement de l'énergie d'excitation étant impossibles à mettre en œuvre, il ne reste que les co-dopants envisagés précédemment.

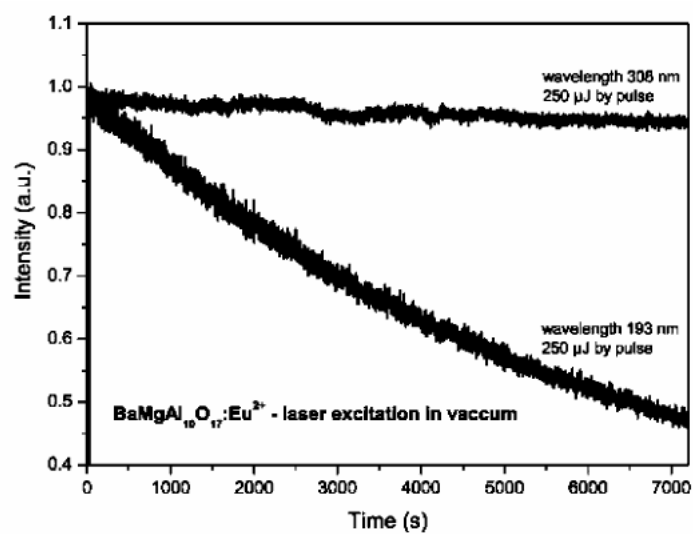


Figure II.54 : *Intensité de luminescence ($\lambda_{em}=450nm$) de $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ au cours de son utilisation, accélérée par l'utilisation d'un laser¹⁴².*

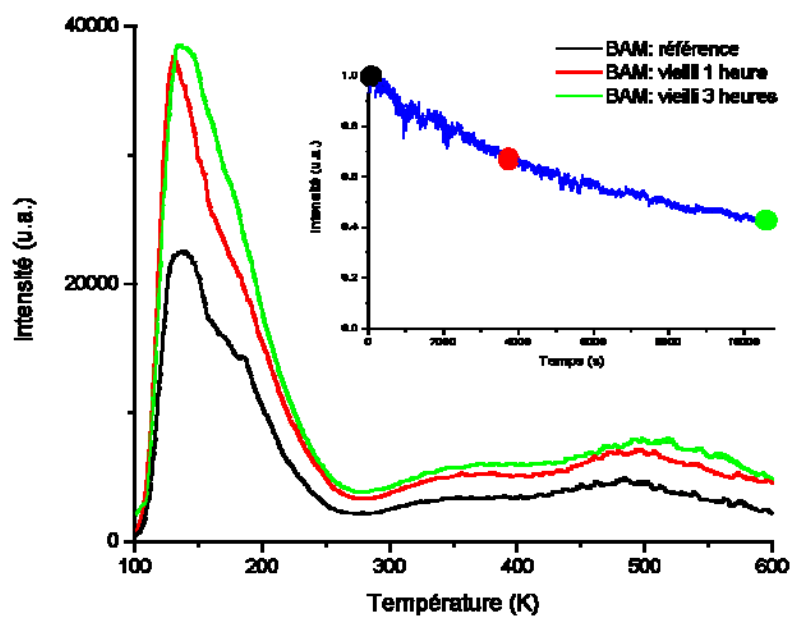


Figure II.55 : *Courbes TL ($\lambda_{em}=450nm$) de $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ au cours de son utilisation, accélérée par l'utilisation d'un laser.*

Conclusions du chapitre II

Le mécanisme de phosphorescence dépend principalement de la nature de l'activateur. Les centres luminescents Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , Cu^+ et Mn^{2+} existant sous une forme oxydée, le piégeage d'un de leurs électrons est réalisé par des lacunes anioniques. La phosphorescence de Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} et Pr^{3+} est plus précisément due à un piégeage localisé, en raison de l'excitation de l'électron vers les orbitales 5d. La phosphorescence de Cu^+ et Mn^{2+} est elle due plus précisément à un piégeage délocalisé (après migration des électrons dans la *bc*), en raison de l'extension spatiale des orbitales d où s'effectue la recombinaison radiative. La notion de localisation est probablement à redéfinir dans chaque cas, en fonction de l'extension spatiale des orbitales d. Les centres luminescents Eu^{3+} , Tm^{3+} et Sm^{3+} existant sous une forme réduite, le piégeage d'un de leurs trous est réalisé par des lacunes cationiques. Les paramètres de ces différents mécanismes sont résumés dans le *tableau II.2*.

Un nouveau modèle chimique est proposé afin d'étendre la compréhension des processus d'agglomération de défauts déficitaires et excédentaires en électrons à tous les défauts. Il s'appuie pour cela sur l'énergie d'ionisation des ions, liée à leur propension à polariser leur nuage électronique. Le modèle postule que la différence d'énergie d'ionisation entre les ions de la matrice et chaque défaut rend compte d'un *pseudo-déficit* ou *pseudo-excédent* d'électrons perçu par les autres défauts. Les règles d'attraction (et de stabilisation dans le cas des lacunes) sont alors les mêmes que celles définies pour les défauts déficitaires et excédentaires en électrons.

La fluorescence de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ serait due à des recombinaisons vers les orbitales 3d de Cu, depuis la *bc* (B-Cu), une lacune $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ parmi les soufres premiers voisins de Cu^+ (G-Cu) ou une lacune $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ parmi les soufres seconds voisins de Cu^+ (R-Cu).

La phosphorescence de $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ est due à un piégeage délocalisé des électrons promus des orbitales 3d de Cu^+ vers la *bc*, avec pour pièges les lacunes $\text{V}_\text{S}^{\circ\circ}$ éloignées de Cu^+ . Les co-dopants Al^{3+} et Cl^- permettent de diminuer le nombre global de lacunes anioniques, et ainsi la phosphorescence. Le co-dopant Co^{2+} permet d'augmenter la profondeur des pièges (qu'il attire de par sa faible énergie d'ionisation), et donc la phosphorescence.

La fluorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ est due à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ de Eu^{2+} (à 520 nm), à laquelle s'adjoindrait à basse température la transition depuis le niveau $4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ de Eu^{2+} vers la *bv* (à 450 nm).

La phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ est due à un piégeage localisé des électrons promus vers les orbitales 5d de Eu^{2+} , avec pour pièges les lacunes $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ placées à proximité de Eu^{2+} . Le co-dopant Dy^{3+} permet d'augmenter le nombre et la profondeur des pièges grâce à sa faible énergie d'ionisation,

alors que le co-dopant B^{3+} augmente encore plus la profondeur des pièges. Parallèlement à ce processus, les trous formés dans la bv lors de l'excitation d'électrons vers Eu^{3+} se piègent sur les lacunes cationiques V_{Sr}'' ou V_{Al}''' .

	$Eu^{2+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}, Pr^{3+}$	Cu^+, Mn^{2+}	$Eu^{3+}, Tm^{3+}, Sm^{3+}$
charges piégées	électrons	électrons	trous
pièges	lacunes anioniques	lacunes anioniques	lacunes cationiques
distance activateur/piège	localisé	délocalisé	indifférent
exemple	$SrAl_2O_4:Eu^{2+}$	$ZnS:Cu^+$	$Y_2O_2S:Eu^{3+}$
co-dopant en phosphorescence	Ln^{3+} avec $E_{ionisation} < M^{2+}$ (sauf Ce^{3+}, Tb^{3+})	Co^{2+}	$Ti^{4+} + Mg^{2+}$
position co-dopant/activateur	proche	aléatoire	aléatoire
rôle	attirer les lacunes près de Eu^{2+} et les stabiliser	stabiliser les lacunes	augmenter le nombre de lacunes + les déstabiliser
co-dopant en fluorescence	Ln^{3+} avec $E_{ionisation} > M^{2+}$ ou Ce^{3+}, Tb^{3+}	Al^{3+}, Cl^-	
rôle	éloigner et déstabiliser les lacunes	diminuer le nombre de lacunes	

Tableau II.2 : Paramètres des différents mécanismes de phosphorescence ($M=Ba, Sr, Ca$).

Références

- ⁸⁸ C. Yeh, Z. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 46(16) (1992) 10086
- ⁸⁹ Y. Xu, W. Ching, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 4335
- ⁹⁰ Z. Zhang, Y. Shen, M. Huang, *Chin. Phys. Lett.*, 15(8) (1998) 591
- ⁹¹ S. Shionoya, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jap.*, 19 (1964) 1157
- ⁹² L. Tripathi, C. Misra, B. Chaubey, U. Pande, *Pramana*, 17(5) (1981) 429
- ⁹³ H. Blinks, N. Riehl, R. Sizmann, *Z. Phys.*, 163 (1961) 594
- ⁹⁴ S. Shionoya, K. Urabe, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, *J. Phys. Chem. Sol.*, 27 (1966) 865
- ⁹⁵ O. Nangia, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 12 (1974) 612
- ⁹⁶ R. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751
- ⁹⁷ J. Emsley, *The elements*, Clarendon Press, Oxford, 1989
- ⁹⁸ K. Mishra, K. Johnson, P. Schmidt, B. DeBoer, J. Olsen, E. Dale, *Phys. Rev. B*, 43(17) (1991) 14188
- ⁹⁹ Z. Tian, X. Shen, *J. Appl. Phys.*, 66(6) (1989) 2414
- ¹⁰⁰ M. Elmanharawy, A. Abdel-Kader, *Rev. Roum. Phys.*, 24(1) (1979) 87
- ¹⁰¹ W. Hoogenstraaten, H. Klasens, *J. Electrochem. Soc.*, 100(8) (1953) 366
- ¹⁰² H. Klasens, *J. Electrochem. Soc.*, 100(2) (1953) 75
- ¹⁰³ C. Billington, *J. Phys. C*, 5 (1972) 787
- ¹⁰⁴ A. Bol, J. Ferwerda, J. Bergwerff, A. Meijerink, *J. Lum.*, 99 (2002) 325
- ¹⁰⁵ M. Le Moal-Daire, F. Séverin-Rolland, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 278 (1974) 475
- ¹⁰⁶ S. Ito, S. Banno, M. Inagaki, *Z. Physik. Chem.*, 105 (1977) 173
- ¹⁰⁷ A. Schulze, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 475 (1981) 205
- ¹⁰⁸ W. Hoerkner, H. Mueller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 983
- ¹⁰⁹ S. Huang, R. von der Muehll, J. Ravez, M. Couzi, *Ferroelec.*, 159 (1994) 127
- ¹¹⁰ F. Palilla, A. Levine, M. Tomkus, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 642
- ¹¹¹ C. Beauger, thèse, Université de Nice (1999)
- ¹¹² communication privée, Rhodia Electronics and Catalysis (2001)
- ¹¹³ T. Nakamura, K. Kaiya, T. Takahashi, T. Matsuzawa, M. Ohta, C. Rowlands, G. Smith, P. Riedi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1721
- ¹¹⁴ K. Kaiya, N. Takahashi, T. Nakamura, T. Matsuzawa, G. Smith, P. Riedi, *J. Lumin.*, 87-89 (2000) 1073
- ¹¹⁵ A. Nag, T. Kutty, *J. Alloys Comp.*, 354 (2003) 221
- ¹¹⁶ communication privée, Rhodia Electronics and Catalysis (2001)
- ¹¹⁷ J. Niittykoski, T. Aitasalo, J. Hölsa, H. Jungner, M. Lastusaari, M. Parkkinen, M. Tukia, *J. Alloys Comp.*, 374(1-2) (2004) 108

-
- ¹¹⁸ V. Abbruscato, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 930
- ¹¹⁹ N. Breese, M. O’Keeffe, *Acta Cryst.*, B47 (1991) 192
- ¹²⁰ G. Blasse, A. Bril, *Philips Res. Reps.*, 23 (1968) 201
- ¹²¹ S. Poort, W. Blockpoel, G. Blasse, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1547
- ¹²² S. Poort, A. Meijerink, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 58(9) (1997) 1451
- ¹²³ T. Aitasalo, P. Deren, J. Hölsa, H. Jungner, J. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Strek, *J. Solid State Chem.*, 171 (2003) 114
- ¹²⁴ W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu, W. Yen, *J. Crystal Growth*, 200 (1999) 179
- ¹²⁵ K. Kato, I. Tsutai, T. Kamimura, F. Kaneko, K. Shinbo, M. Ohta, T. Kawakami, *J. Lum.*, 82 (1999) 213
- ¹²⁶ T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro, T. Morikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 144(9) (1997) L243
- ¹²⁷ Z. Tang, F. Zhang, Z. Zhang, C. Huang, Y. Lin, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 2129
- ¹²⁸ J. Geng, Z. Wu, *J. Mater. Synth. Proc.*, 10(5) (2002) 245
- ¹²⁹ X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, S. Yang, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 1087
- ¹³⁰ M. Ohta, M. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, 151(3) (2004) G171
- ¹³¹ J. Hölsa, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, *J. Alloys Comp.*, 323-324 (2001) 326
- ¹³² H. Yuan, W. Jia, S. Basun, L. Lu, R. Meltzer, W. Yen, *J. Electrochem. Soc.*, 147(8) (2000) 3154
- ¹³³ T. Aitasalo, J. Hölsa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, *Rad. Eff. Def. Sol.*, 158 (2003) 89
- ¹³⁴ A. Nag, T. Kutty, *Mater. Res. Bull.*, 39 (2004) 331
- ¹³⁵ T. Aitasalo, P. Deren, J. Hölsa, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, W. Strek, *Rad. Meas.*, 38 (2004) 515
- ¹³⁶ T. Zhang, Q. Su, *J. Soc. Inform. Dis.*, 8/1 (2000) 27
- ¹³⁷ T. Takeyama, T. Nakamura, N. Takahashi, M. Ohta, *Sol. State Sc.*, 6(4) (2004) 345
- ¹³⁸ F. Koschnick, J. Spaeth, R. Eachus, *J. Phys. Cond. Matter*, 4 (1992) 8919
- ¹³⁹ J. Spaeth, T. Hangleiter, F. Koschnick, T. Pawlik, *Rad. Eff. Def. Sol.*, 135 (1995) 1
- ¹⁴⁰ Philips Corporation, U.S. Patent No. 0,190,669 (2002)
- ¹⁴¹ G. Blasse, B. Grabmaier, M. Ostertag, *J. Alloys Comp.*, 200(1-2) (1993) 17
- ¹⁴² B. Moine, G. Bizarri, *Mater. Sc. Eng.*, B105 (2003) 2

III – Découverte de nouveaux matériaux phosphorescents

Parallèlement à la tentative de compréhension des mécanismes de phosphorescence, des synthèses ont été menées pour tenter de trouver de nouveaux matériaux phosphorescents.

Aucune rationalisation du phénomène n'existant au début de la thèse (i.e. en 2001), le Centre de Recherche d'Aubervilliers de Rhodia Electronics and Catalysis fit réaliser des synthèses par chimie combinatoire en se basant sur les compositions phosphorescentes les plus performantes ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ et $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$). Les matrices contenaient des alcalino-terreux, de l'aluminium et/ou du silicium, le centre luminescent était Eu^{2+} , et le co-dopant Dy^{3+} était ajouté. Des quelques formulations légèrement phosphorescentes obtenues, le composé $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ apparut le meilleur. Le premier objectif de l'étude expérimentale est l'optimisation de la faible phosphorescence de ce composé (quelques minutes), dont la structure ne s'avère pas correspondre exactement à celle répertoriée dans la littérature.

Le second objectif consiste à tenter de trouver de nouveaux matériaux phosphorescents par des synthèses exploratoires d'aluminates, silicates ou aluminosilicates dopés par Eu^{2+} .

Toutes ces expériences permettent parallèlement de compléter la connaissance des mécanismes de phosphorescence, et une approche prédictive de la synthèse de nouveaux composés phosphorescents peut désormais être élaborée.

1. Description structurale de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca).

1.a. Variétés cristallographiques de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca).

Variétés

Le feldspath **$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$** existe sous quatre formes cristallographiques, dont deux variétés naturelles toutes deux monocliniques¹⁴³. La variété la plus abondante, appelée *celsian* (I2/c), est la forme thermodynamiquement stable de la température ambiante jusqu'à 1590°C. La variété *paracelsian* (P2₁/a) n'a encore jamais pu être synthétisée. La variété synthétique hexagonale *β -hexacelsian* (P6₃/mcm) est stable de 1590°C jusqu'à la température de fusion (1760°C), et métastable sous 1590°C. Elle se transforme en variété orthorhombique *α -hexacelsian* (Immm) lors du refroidissement sous 300°C.

L'aluminosilicate **$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$** présente quasiment les quatre mêmes formes cristallographiques¹⁴³. La variété *celsian* (I2/c) est ici la forme stable de la température ambiante jusqu'à la température de fusion (1650°C), tandis que la variété *slawsonite* (P2₁/a) n'a encore jamais pu être synthétisée. La variété *β -hexacelsian* (P6/mmm) peut être obtenue par une trempe de la phase liquide, et la variété *α -hexacelsian* (Immm) apparaît sous certaines conditions lors du refroidissement.

Le feldspath $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ existe sous trois formes, triclinique (P-1), orthorhombique ou hexagonale ($\text{P6}_3/\text{mcm}$), parmi lesquelles la variété triclinique *anorthite* serait la seule phase stable ¹⁴⁴.

L'aluminosilicate $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ n'a jamais été observé.

Seules les phases synthétiques stables à température ambiante vont être ici étudiées.

Phases basse température

La structure basse température de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ et $[\text{SiO}_4]$ liés par les sommets, formant des canaux dans les directions a et c où s'insèrent les ions Ba^{2+} (Figure III.1) ¹⁴⁵.

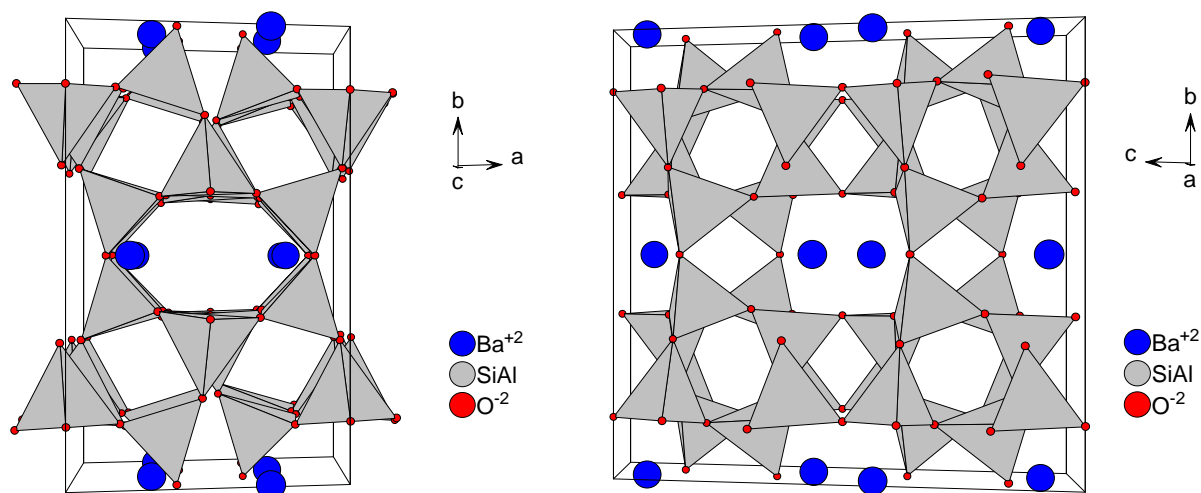


Figure III.1 : Structure de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian.

Les structures des trois phases basse température $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) diffèrent entre elles seulement par des distorsions dues à la taille du contre-cation (Figure III.2 et Tableau III.1).

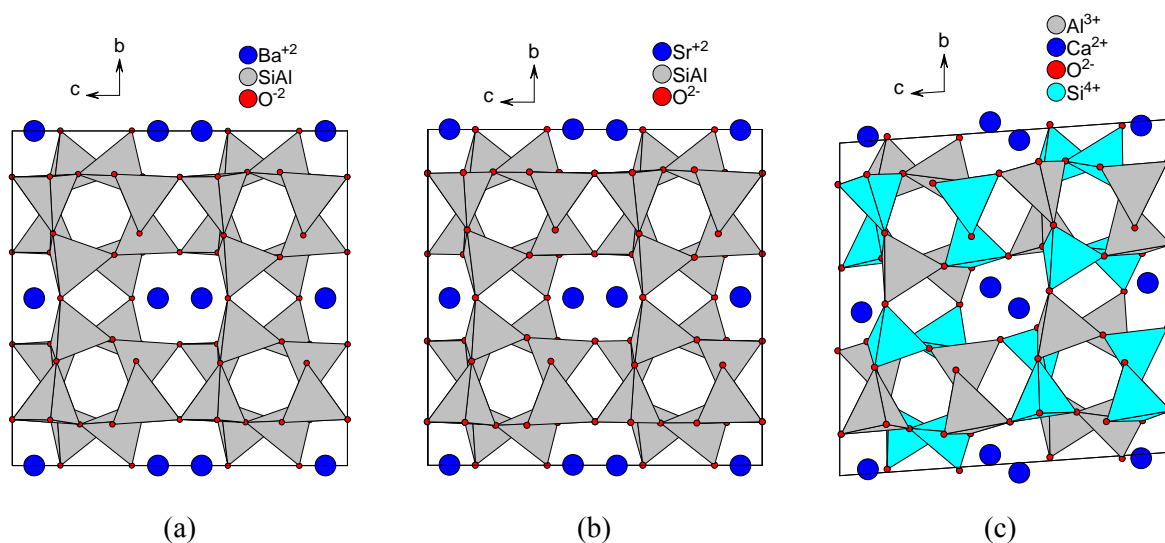


Figure III.2 : Structure des phases basse température (a) $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, (b) $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, (c) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ ¹⁴⁵	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ ¹⁴⁶	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ¹⁴⁷
symétrie	monoclinique	monoclinique	triclinique
groupe d'espace	I2/c	I2/c	P-1
A (Å)	8.622	8.388	8.178
b (Å)	13.078	12.974	12.870
c (Å)	14.411	14.264	14.175
α (°)	90	90	93.17
β (°)	115.09	115.2	115.97
γ (°)	90	90	91.15
V (Å ³)	1471.64	1404.56	1337.60
Z	8	8	8
nombre de sites cristallographiques M	1	1	4
coordination M	9	9	6 et 7
d _{M-O} moyenne (Å)	2.92	2.81	2.48
nombre de sites cristallographiques Al/Si	4	4	16

Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques

des phases basse température MA₂Si₂O₈ (M=Ba,Sr,Ca) d'après la littérature.

Ordre Al/Si

Il existe respectivement 4, 4 et 16 sites cristallographiques distincts d'aluminium ou de silicium dans les phases basse température MA₂Si₂O₈ (M=Ba,Sr,Ca), pour un rapport global Al:Si de 1. La loi de Loewenstein postule que les liaisons Al-O-Si sont favorisées énergétiquement par rapport aux liaisons Al-O-Al¹⁴⁸, ce qui impliquerait que toutes ces phases doivent tendre vers un ordre total Al/Si.

Ni la diffraction par les rayons X, ni la diffraction neutronique, ne permettent de distinguer les deux ions, en raison de la similitude de leur facteur de diffusion atomique (Z voisins aux rayons X, longueurs de Fermi de +3.45 et +4.15 fm aux neutrons pour Al et Si respectivement). Malgré tout, on sait que les distances interatomiques avec les oxygènes dépendent directement du rayon des ions Al³⁺ et Si⁴⁺ (0.39 et 0.26 Å en environnement IV). La comparaison des distances obtenues par diffraction avec celles déterminées dans des composés ordonnés permet donc en théorie de retrouver le taux de substitution sur chaque site. L'ordre Al/Si dans les phases MA₂Si₂O₈ (M=Ba,Sr,Ca) a ainsi été calculé respectivement à 80%¹⁴⁵, 85-90%^{146,149} et 90-100%^{150,147} suivant les échantillons (la plupart sont des feldspaths naturels contenant des alcalins).

Cette technique est en réalité peu sûre. Il a en effet été montré que ces distances Al-O et Si-O dépendent de la nature des tétraèdres voisins, des angles existant avec ces tétraèdres et du nombre de contre-cations environnants¹⁴⁷. Et même si les composés de référence ont une structure très proche de celle du composé considéré, l'ordre dans ces composés n'est pas nécessairement aussi important qu'annoncé.

La seule technique permettant de distinguer clairement les taux d'occupation sur chaque site est la RMN. Une mesure RMN MAS de ²⁷Al a ainsi montré que l'aluminium occupe seulement huit sites

cristallographiques distincts dans $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ¹⁵¹, qui est donc totalement ordonné. A partir d'un spectre RMN MAS de ^{27}Al semblant présenter deux pics avec un rapport d'intensité 3:1 ¹⁵², il a été déduit que l'aluminium occupe les quatre sites cristallographiques disponibles de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (avec trois sites chimiquement équivalents), qui serait donc partiellement désordonné. Cette interprétation va être discutée lors de l'étude par RMN MAS de ^{27}Al et ^{29}Si pour les trois phases basse température $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca).

1.b. Synthèse des phases basse température $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ba,Sr,Ca).

Synthèse

Lors de la synthèse de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, la forme β -hexacelsian se forme toujours en premier, même à une température inférieure à 1590°C. Afin d'accélérer la cinétique d'apparition de la forme celsian, un broyage préalable des réactifs avec le broyeur planétaire s'avère utile. Un chauffage à 1350°C pendant 50 heures est alors suffisant pour obtenir la phase basse température.

Les phases basse température de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ s'obtiennent elles par un simple chauffage à 1350°C pendant respectivement 20 et 50 heures.

Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction sur poudre sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker D5000 en configuration de réflexion (géométrie Bragg-Brentano), avec une anticathode de cuivre, sans monochromateur (CuK-L_3 $\lambda=1.540598$ et CuK-L_2 $\lambda=1.544390$ Å) et avec un détecteur linéaire Elphys couvrant un domaine angulaire de 10° en 2 θ . L'enregistrement s'effectue de 10 à 100° en 2 θ , avec un pas de 0.03°, à une vitesse de balayage de 0.17°/min.

Les trois produits sont obtenus purs (*Figures III.3.a, b et c*). Les paramètres de maille (*Annexe I*) et les positions atomiques sont affinés selon la méthode Rietveld utilisée par le programme JANA2000, en se basant sur les structures décrites par Griffen *et al.* pour $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ¹⁴⁵, par Benna *et al.* pour $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ¹⁴⁶, et par Angel *et al.* pour $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ¹⁴⁷. Les profils sont modélisés avec une fonction de Voigt modifiée par Thomson, Cox et Hastings, et le fond continu est modélisé par un polynôme de Chebishev à 14 termes. La différence finale de densité électronique sur les cartes de synthèse de Fourier différence n'excède pas 0.4 e⁻/Å³ en valeur absolue.

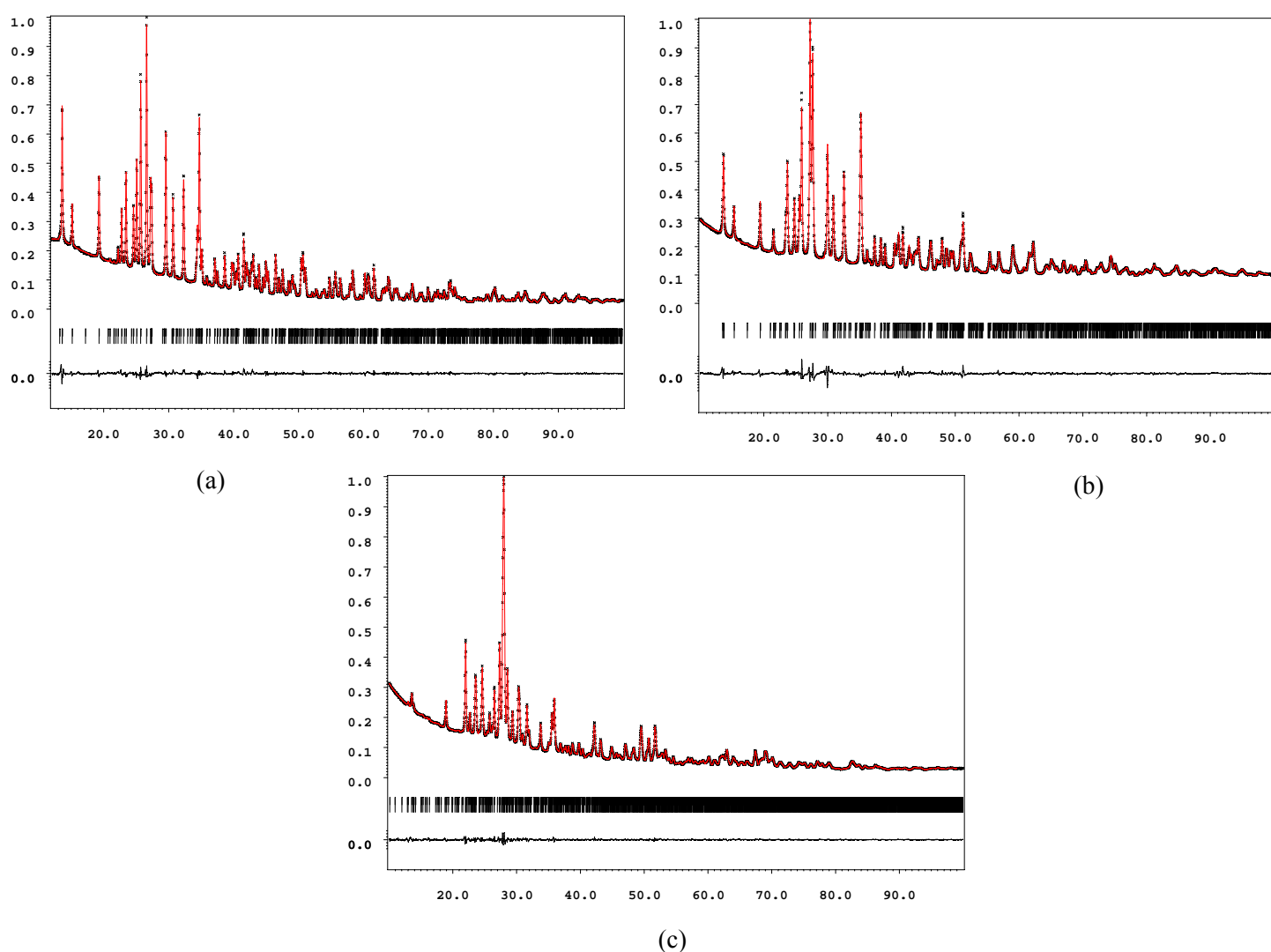


Figure III.3 : Diagramme de diffraction, profil Rietveld et courbe différence de (a) $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian, (b) $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian et (c) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anorthite.

Ordre Al/Si

Préalablement à l'étude RMN, la valence sur chaque site cristallographique Al/Si est calculée avec le programme Valist, basé sur la méthode de Brown¹⁵³ (qui compare les distances interatomiques avec celles déterminées par Brese et O'Keeffe dans plusieurs composés ordonnés). L'imprécision des distance obtenues (au minimum de 0.02 à 0.04 Å pour $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Tableau III.2, Annexe 2)) permet juste de confirmer que les sites 2 et 3 sont occupés plus spécifiquement par Al^{3+} (valences de 3.07 et 3.07), tandis que les sites 1 et 4 sont occupés plus spécifiquement par Si^{4+} (valences de 3.67 et 4.07). Cet arrangement structural implique que chaque tétraèdre $[\text{AlO}_4]$ tend à être entouré par quatre tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, et inversement.

atome	Ba1	Al/Si1	Al/Si2	Al/Si3	Al/Si4
O1	2.808(19) 2.934(19)	1.64(3)	1.74(3)		
O2	2.622(6)			1.78(4)	1.62(4)
O3	2.93(2)	1.59(3)		1.62(3)	
O4	2.93(2)		1.77(3)		1.69(3)
O5	3.088(17)	1.68(2)		1.76(2)	
O6	3.116(17)		1.73(2)		1.64(2)
O7	2.88(3)	1.65(2)		1.81(2)	
O8	2.90(3)		1.75(2)		1.56(2)

Tableau III.2 : Principales distances interatomiques (Å) dans $BaAl_2Si_2O_8$ celsian.

1.c. Détermination de l'ordre Al/Si par RMN.

Des mesures RMN MAS de ^{27}Al et ^{29}Si ont été menées pour $MAI_2Si_2O_8$ ($M=Ba, Sr, Ca$), mais les résultats pour $CaAl_2Si_2O_8$ ne sont pas encore disponibles. Les mesures sont réalisées à température ambiante sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz, opérant à 99.4 et 130.3 MHz pour ^{29}Si et ^{27}Al respectivement, et utilisant une sonde Bruker 4 mm. Un seul pulse d'excitation est appliqué. La vitesse de rotation MAS est établie à 15 kHz, et 1024 scans sont collectés. Les spectres de ^{29}Si et ^{27}Al sont acquis avec des temps de répétition de 300 et 1 s respectivement pour des analyses quantitatives. L'excitation de ^{27}Al est réalisée avec un pulse $\pi/12$ de 4 ms (i.e. $\nu_1=10$ kHz) pour permettre une acquisition quantitative du spectre de la transition centrale. Les spectres sont référencés par rapport au TMS pour ^{29}Si et à une solution de $Al(NO_3)_3$ à 1M pour ^{27}Al . Leurs déconvolutions sont réalisées grâce au logiciel DMFIT.

Les spectres MAS de ^{29}Si dans $BaAl_2Si_2O_8$ (Figure III.4.a) et $SrAl_2Si_2O_8$ (Figure III.5.a) présentent chacun deux pics principaux bien définis et assez fins, respectivement à -84.8 et -86.4 ppm, et à -83.7 et -85.3 ppm (Tableau III.3). Dans chaque composé, les deux pics sont parfaitement déconvolués en deux fonctions pseudo-Voigt, dont les intensités intégrées sont équivalentes (47(2) et 48(2)% pour $BaAl_2Si_2O_8$, et 51(2) et 49(2)% pour $SrAl_2Si_2O_8$) et recouvrent quasiment l'intensité totale du spectre (la faible et large résonance à -90.2 ppm dans $BaAl_2Si_2O_8$ pourrait être due à des ions Si^{4+} dans une phase amorphe ou dans des tétraèdres distordus). Ceci implique que les ions Si^{4+} occupent seulement deux des quatre sites tétraédriques. Le haut degré d'ordre de la structure est confirmé par l'étroitesse des pics.

On note que les positions des deux pics correspondent bien à $Si^{(IV)}$ dans des unités $Q^4(4Al)$ ¹⁵⁴, i.e. que chaque tétraèdre $[SiO_4]$ est entouré par quatre Al^{3+} . Ceci s'accorde avec l'occupation par les ions Si^{4+} des sites 1 et 4.

Une formule générale définie par MacKenzie et Smith permet de relier le déplacement chimique δ à la distance moyenne Si–O ¹⁵⁴ : $\delta = 999.d_{\text{Si-O}} - 1709$. Pour BaAl₂Si₂O₈ (la précision sur les distances dans SrAl₂Si₂O₈ est insuffisante), la valeur de 1.63 Å calculée pour les deux principaux pics est très proche des distances déduites des diagrammes de diffraction X, 1.63(4) et 1.64(3) Å. Il n'existe pas de formule générale pour relier δ à l'angle moyen Si–O–Al.

Les spectres MAS de la transition centrale de ²⁷Al dans BaAl₂Si₂O₈ (*Figure III.4.b*) et SrAl₂Si₂O₈ (*Figure III.5.b*) présentent chacun un massif plus ou moins défini. Ce massif est parfaitement déconvolué en deux pics présentant une forme quadrupolaire typique et un déplacement chimique isotrope respectivement de 65.4 et 62.6 ppm, et 66.9 et 64.4 ppm (*Tableau III.3*). Il est à noter que différentes simulations ont été essayées, qui donnent toujours la même décomposition. Les spectres 3Q MAS donnent par ailleurs des résultats très similaires. Dans chaque composé, les intensités intégrées des deux pics simulés sont équivalentes (50(2) et 49(2)% pour BaAl₂Si₂O₈, et 51(2) et 49(2)% pour SrAl₂Si₂O₈) et recouvrent quasiment l'intensité totale du spectre (la faible et large résonance à 14.2 ppm dans BaAl₂Si₂O₈ et SrAl₂Si₂O₈ pourrait être due à des Al³⁺ en environnement octaédrique appartenant à une phase non détectée par diffraction des rayons X). Ceci implique que les ions Al³⁺ occupent seulement deux des quatre sites tétraédriques.

On note que les positions des deux pics correspondent bien à Al dans des unités Q⁴(4Si) ¹⁵⁴, i.e. que chaque tétraèdre [AlO₄] est entouré par quatre Si⁴⁺. Ceci s'accorde avec l'occupation par les ions Al³⁺ des sites 2 et 3.

Une formule générale définie par MacKenzie et Smith ¹⁵⁴ permet de relier le déplacement chimique isotrope δ_{iso} à l'angle moyen Al–O–Si, noté α et défini en degrés : $\delta_{\text{iso}} = -0.532.\alpha + 137$. Pour BaAl₂Si₂O₈, les valeurs de 134.6° et 139.8° calculées pour les deux pics simulés sont proches des angles déduits des diagrammes de diffraction X, 134.2° et 139.1°. Il n'existe pas de formule générale pour relier δ_{iso} à la distance moyenne Al–O.

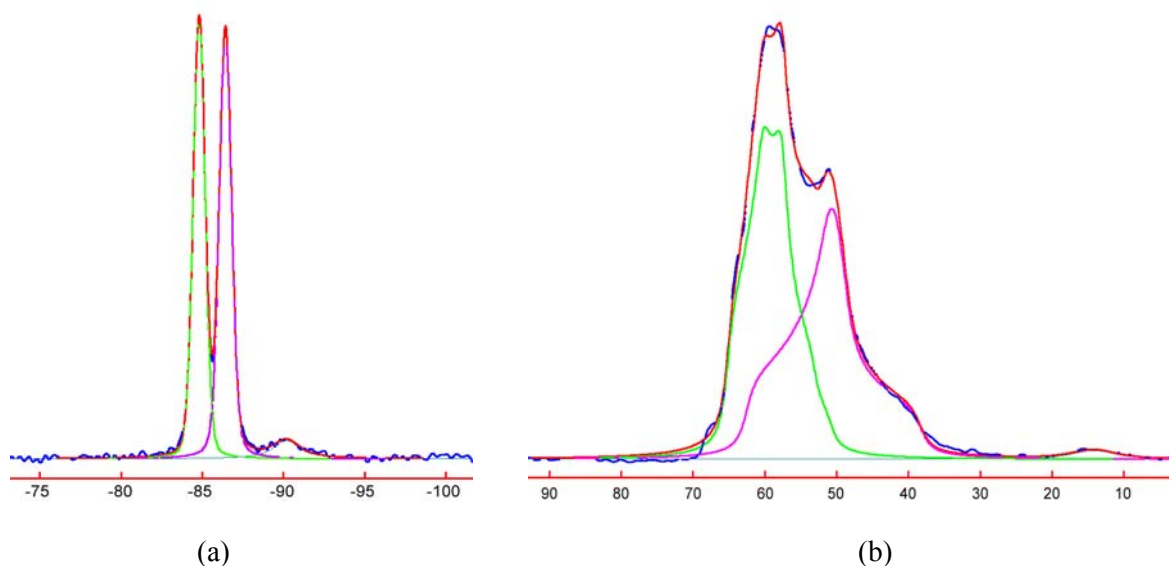


Figure III.4 : Spectres RMN MAS expérimentaux et simulés de (a) ^{29}Si et (b) ^{27}Al pour $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian.

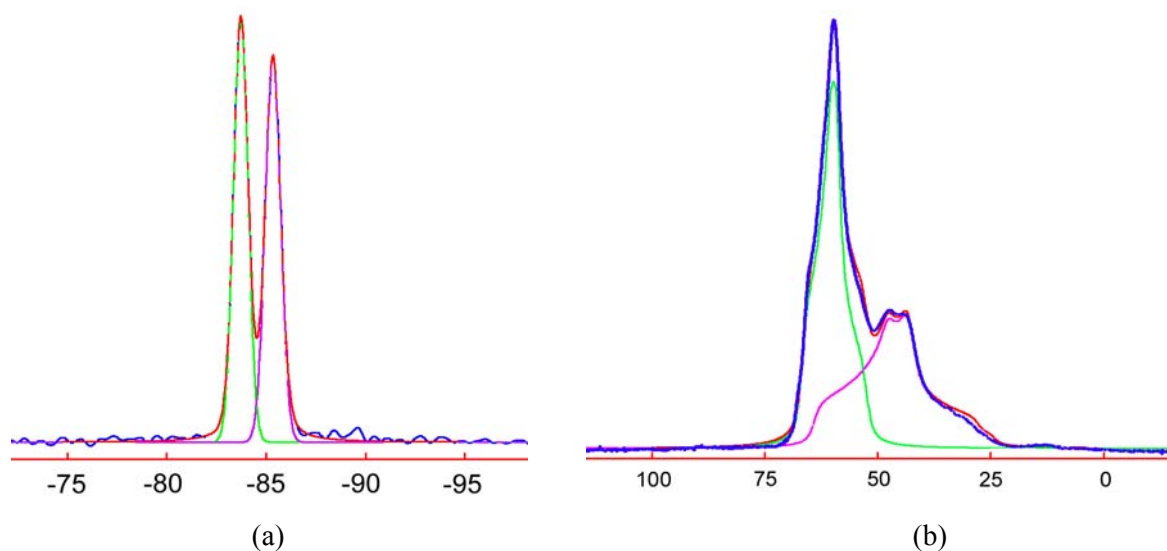


Figure III.5 : Spectres RMN MAS expérimentaux et simulés de (a) ^{29}Si et (b) ^{27}Al pour $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian.

	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$						$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$					
	^{29}Si			^{27}Al			^{29}Si			^{27}Al		
position (ppm)	-84.8	-86.4	-90.2	65.4	62.6	14.2	-83.7	-85.3	66.9	64.4	14.2	
intégration (%)	47(2)	48(2)	5(2)	50(2)	49(2)	1(2)	51(2)	49(2)	52(2)	47(2)	1(2)	
largeur (ppm)	0.9	0.9	2.1			7.4	0.9	0.9			8.8	
$xG / (1-x)L$	0.77	0.72	0			0.31	0.80	0.71			0.31	
ν_Q (kHz)				594	743				585		965	
η_Q				0.62	0.92				0.83		1.00	

Tableau III.3 : Paramètres des spectres RMN MAS de ^{29}Si et ^{27}Al dans $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian.

Le spectre RMN MAS de ^{27}Al dans $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ décrit dans la littérature ¹⁵² est identique à celui obtenu ici, mais l'absence de déconvolution des pics quadrupolaires a mené l'auteur à une fausse conclusion (désordre partiel).

Le spectre RMN MAS de ^{27}Al auparavant réalisé pour $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ainsi que ceux enregistrés ici pour $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, tendent à prouver que les **alumino-silicates synthétiques basse température sont tous ordonnés**. Les substitutions auparavant calculées sur les sites Al et Si à partir des diagrammes X sont probablement fausses, dans la mesure où les temps de chauffage employés (678h à 1350°C ¹⁴⁹) sont supérieurs à ceux mis en œuvre ici, et l'ordre Al/Si devrait donc être au minimum supérieur à celui déterminé ici. On peut envisager dans les cristaux naturels que la substitution partielle $\text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+$, à l'origine d'un plus grand nombre d'ions Si^{4+} dans la structure, entraîne l'insertion d'ions Si^{4+} sur les sites Al^{3+} et un désordre partiel. Cependant, un dosage réalisé par ICP/MS au laboratoire CNRS de Vernaison pour l'échantillon de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ conduit à un rapport atomique Si/Al de 0.93, i.e. également différent de 1.

Les mesures RMN montrent que la structure ordonnée consiste en une alternance de tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ et $[\text{SiO}_4]$. Des calculs de structure électronique permettent de confirmer que cet arrangement est le plus stable.

1.d. Etude de l'ordre Al/Si par des calculs de structure électronique.

Des calculs de structure électronique ont été menés avec le code VASP (ENCUT = 500 eV, 104 atomes, 10 points-k irréductibles) pour les différentes configurations ordonnées envisageables dans $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian. Il existe six arrangements possibles des ions Al^{3+} et Si^{4+} sur les quatre sites cristallographiques disponibles, notés ici Al12, Al13, Al14, Al23, Al24 et Al34 au regard des positions de l'aluminium (*Figure III.6*). Une observation préliminaire permet cependant de réduire le nombre de calculs, car les configurations Al13 et Al24 sont identiques, de même que les configurations Al14 et Al23. Les résultats des optimisations de géométrie et des calculs d'énergie sont regroupés dans le tableau III.4.

Les structures Al12 et Al34 peuvent être définies avec un paramètre $c'=c/2$, et appartiennent donc au groupe d'espace C2/m. Les variations des paramètres de maille s'expliquent par la nature des liaisons selon les différents axes. Ainsi, l'augmentation du paramètre b dans l'ordre Al12, Al23, Al13 et Al34 est due à la présence selon l'axe y des liaisons Al-O-Si et Si-O-Si dans Al12, Al-O-Si dans Al23, Al-O-Al et Si-O-Si dans Al13, et Al-O-Al et Al-O-Si dans Al34.

Les calculs montrent tout d'abord que les paramètres de maille de la configuration Al23 sont très proches de ceux déterminés expérimentalement. Ils montrent également que la configuration Al23 est la plus stable énergétiquement, le gain de 118, 221 et 883 meV par unité formulaire par rapport aux

configurations Al12, Al34 et Al13 étant dû à l'alternance des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ et $[\text{SiO}_4]$ dans toutes les directions de la maille. La configuration Al13 est la moins stable, du fait des condensations d'aluminium et de silicium. La configuration Al12 est plus stable que la configuration Al34, probablement car la première peut compenser l'allongement du paramètre c dû aux liaisons Al-O-Al avec deux ions Ba^{2+} , tandis que la seconde ne peut compenser l'allongement du paramètre b qu'avec un seul ion Ba^{2+} . L'occupation des sites 2 et 3 par Al^{3+} , et 1 et 4 par Si^{4+} , est donc confirmée.

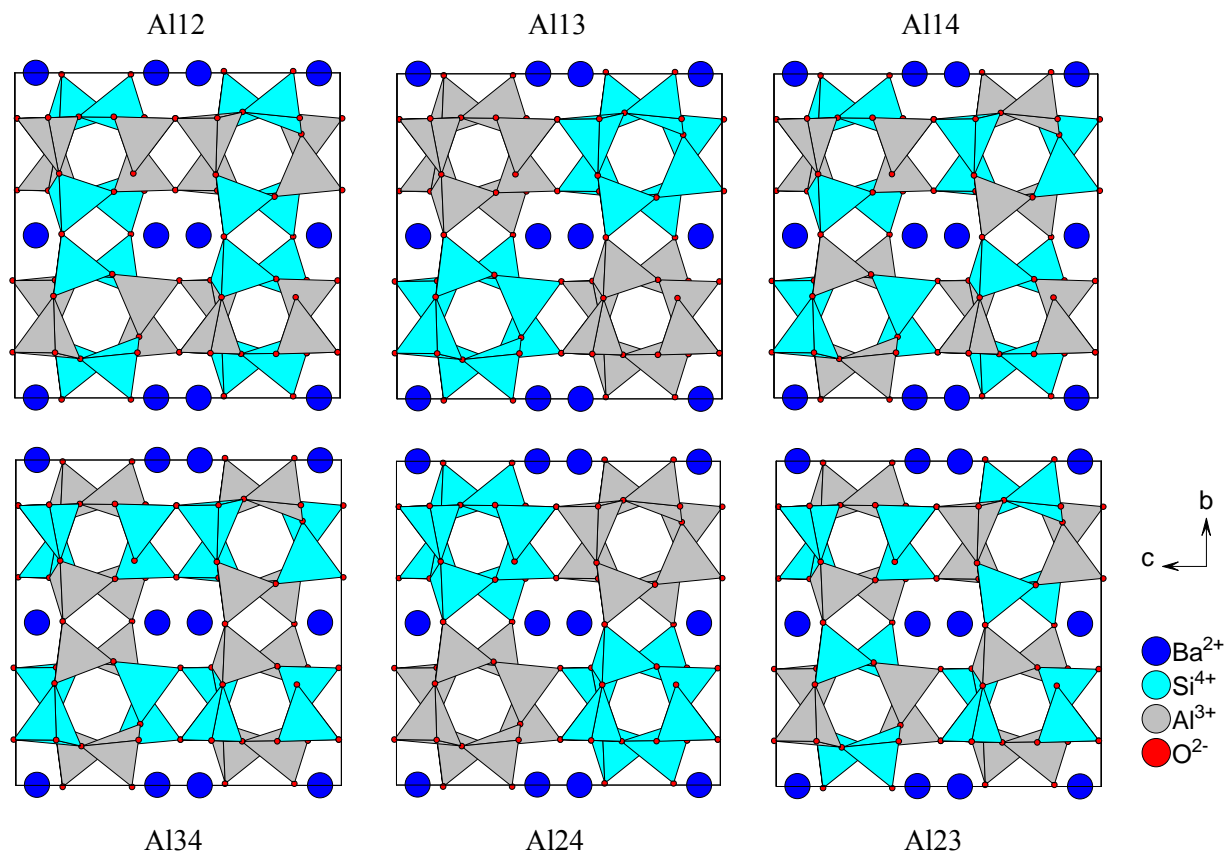


Figure III.6 : Structure des configurations possibles pour $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian ordonné.

	Al12	Al13-Al24	Al23-Al14	Al34	exp.
groupe d'espace	C2/m	12/c	12/c	C2/m	12/c
énergie (eV) / u.f.	-99.796	-98.81	-99.914	-99.693	
a (Å)	8.6285	8.6604	8.6368	8.6416	8.6388
b (Å)	13.0411	13.0817	13.0811	13.1606	13.0471
c (Å)	14.4624	14.4411	14.4075	14.3488	14.4069
c' (Å)	7.2312			7.1744	
β (°)	115.24	115.21	115.05	114.99	115.09
V (Å ³)	1471.98	1480.24	1474.64	1479.06	1470.61
V' (Å ³)	735.99			739.53	
d _{Ba-O} min (Å)	2.69	2.65	2.62	2.55	2.62

Tableau III.4 : Résultats des calculs de structure électronique pour les différentes configurations de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ celsian.

2. Phosphorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca}$).

2.a. Fluorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$.

Défauts

De la même façon que pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, l'activateur Eu^{2+} et les éventuel co-dopants Ln^{3+} se placent sur le site de l'acalino-terreux M^{2+} pour des questions de taille.

Si la synthèse des luminophores s'effectue sous flux réducteur afin de réduire l'euporium, une mesure Mossbauër de ^{151}Eu réalisée par M. Bonville au CEA Saclay montre qu'il subsiste une proportion non négligeable de Eu^{3+} . Le spectre Mossbauër de $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.05}$ (Figure III.7), enregistré à 77 K pendant une semaine pour avoir une statistique correcte, présente deux pics à -14 et 0 mm/s, attribuables respectivement à Eu^{2+} et Eu^{3+} . L'ajustement des pics par des Lorentziennes conduit à une proportion en Eu^{3+} de l'ordre de 4-5%, mais le spectre de Eu^{2+} n'est une Lorentzienne qu'en première approximation, et il est donc probable que l'on surestime un peu le poids de Eu^{2+} avec ce type d'ajustement. Le pourcentage de Eu^{3+} est donc probablement compris entre **5 et 10%**.

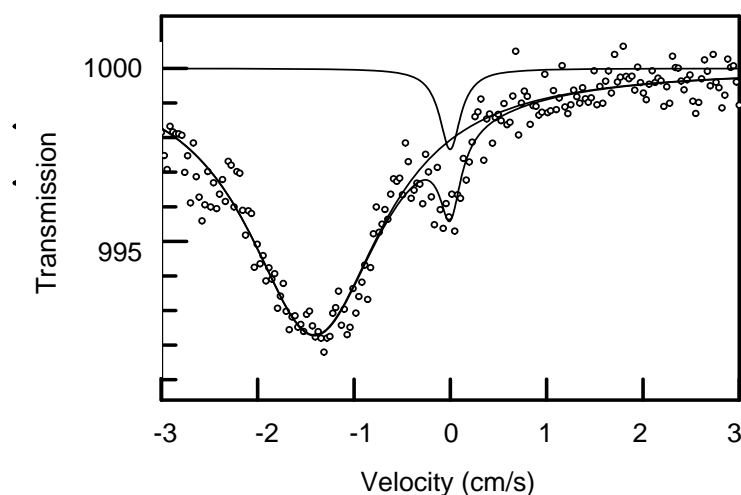


Figure III.7 : Spectre Mössbauer de ^{151}Eu à 77 K dans $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.05}$.

Fluorescence de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

L'émission de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ consiste en un pic large, dû à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ de Eu^{2+} . Le maximum de l'émission passe de 440 (Ba) à 404 (Sr) puis 430 nm (Ca) (Figure III.8), en raison de la variation de la coordinence de M^{2+} et des distances M-O (Tableau III.1), et donc de l'éclatement des orbitales 5d de Eu^{2+} .

Seule la phase au calcium présente une légère absorption dans le visible. L'extinction thermique des trois émissions débute vers 70°C, et s'achève entre 300 et 400°C ¹⁵⁵.

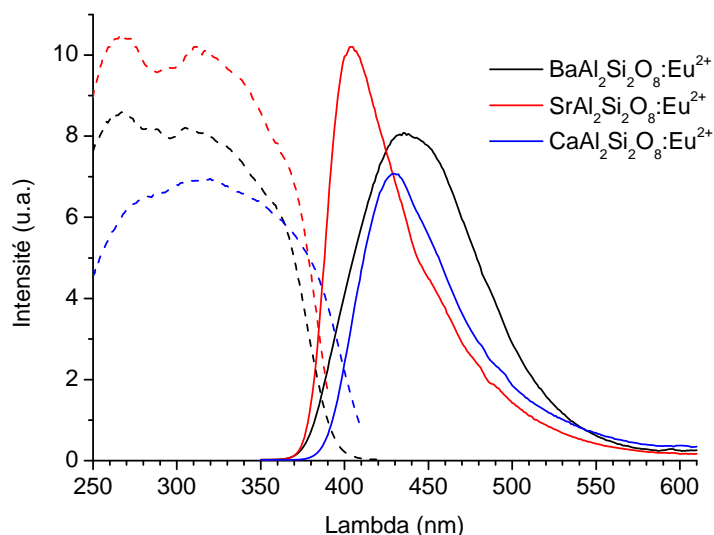


Figure III.8 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=310nm$) et d'excitation ($\lambda_{ém}=440,404,430nm$)
de $M_{0.97}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.02}Pr^{3+}_{0.01}$.

Le pic de $BaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ est dû à un seul site cristallographique de Eu^{2+} (Tableau III.1), et peut donc être simulé par une Gaussienne lorsqu'il est représenté en énergie. La forme très allongée du pic de $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$, à l'origine de la couleur bleue extrêmement claire de la luminescence (Figure III.9), est probablement due à l'occupation par Eu^{2+} des quatre sites cristallographiques de Ca^{2+} . La forme également très allongée du pic de $SrAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$, dû *a priori* à un seul site de Eu^{2+} , est elle inattendue. On peut envisager que les ions Sr^{2+} aient juste la capacité de supporter la symétrie monoclinique, et que la légère plus petite taille de Eu^{2+} par rapport à Sr^{2+} (1.30 et 1.31 Å en coordinence IX respectivement) suffit à induire de légères distorsions locales de la structure, non observables par diffraction. Une autre hypothèse, également valable pour $CaAl_2Si_2O_8$, se rapporte à la proximité de Eu^{2+} et des lacunes $V_O^{\circ\circ}$ évoquée dans le chapitre II. Ces défauts changent le champ cristallin autour de Eu^{2+} , et donc l'énergie d'émission.

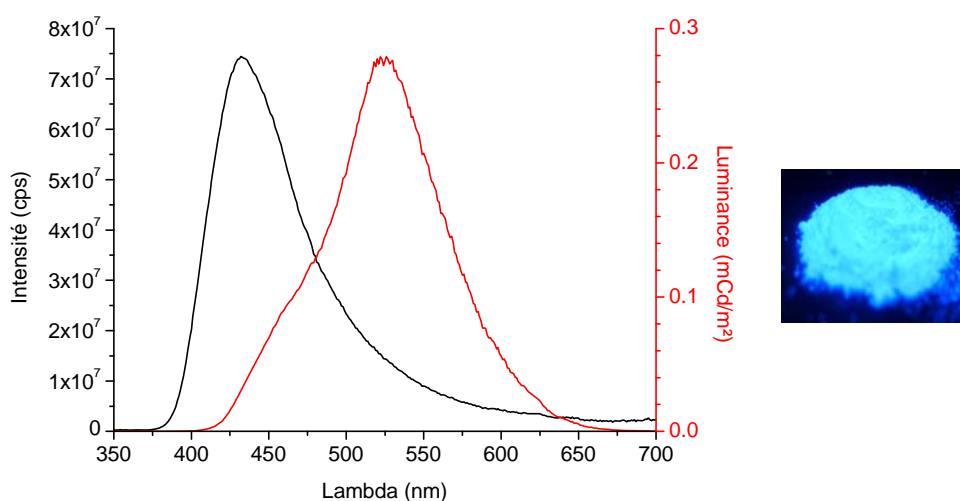


Figure III.9 : Spectre d'émission ($\lambda_{exc}=310nm$) et luminance calculée de $Ca_{0.98}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.02}$.
Couleur de l'émission de $Ca_{0.98}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.02}$.

Pour $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, l'enregistrement des spectres de fluorescence et de phosphorescence avec un détecteur CCD (voir l'intérêt de ce détecteur p.45) fait ressortir plus clairement quatre pics d'émission vers 435, 460, 480 et 510 nm, dus probablement aux quatre sites cristallographiques de Eu^{2+} . L'impossibilité de réaliser une déconvolution de ces pics en Gaussiennes semble montrer qu'ils sont déformés, probablement par la présence de lacunes anioniques.

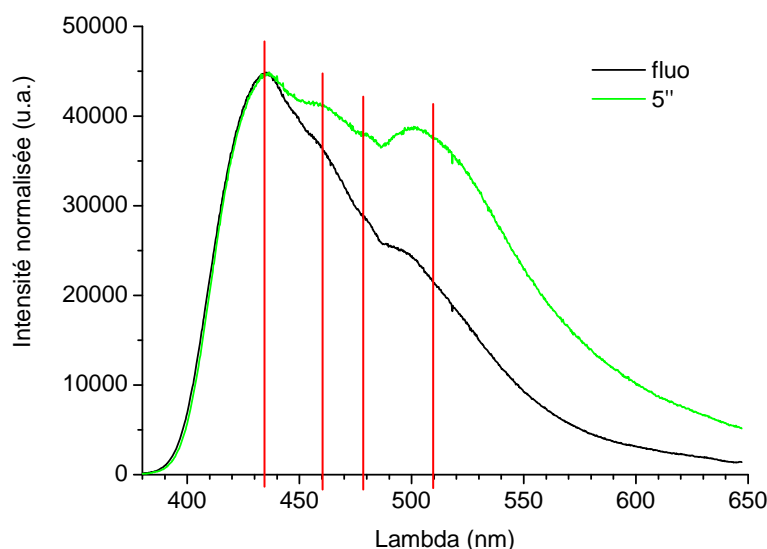


Figure III.10 : Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc}=340\text{nm}$) mesurés avec un détecteur CCD en fluorescence et après 5s de phosphorescence pour $\text{Ca}_{0.958}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}\text{Pr}^{3+}_{0.012}$.

Fluorescence de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

Outre la variété celsian, la phase α -hexacelsian de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ peut exister à basse température. L'émission de cette forme métastable est cependant située dans l'UV (Figure III.11), et donc inintéressante pour les applications visées ici (malgré une phosphorescence plus longue que celle de la variété celsian). Le décalage du pic de fluorescence, dû à un seul site de Eu^{2+} , vers les hautes énergies (370 nm) est dû aux grandes distances Ba-O ($2.90 \text{ \AA} \times 6$), et donc au faible éclatement en énergie des orbitales 5d de Eu^{2+} . La faible largeur du pic est, elle, inexpliquée.

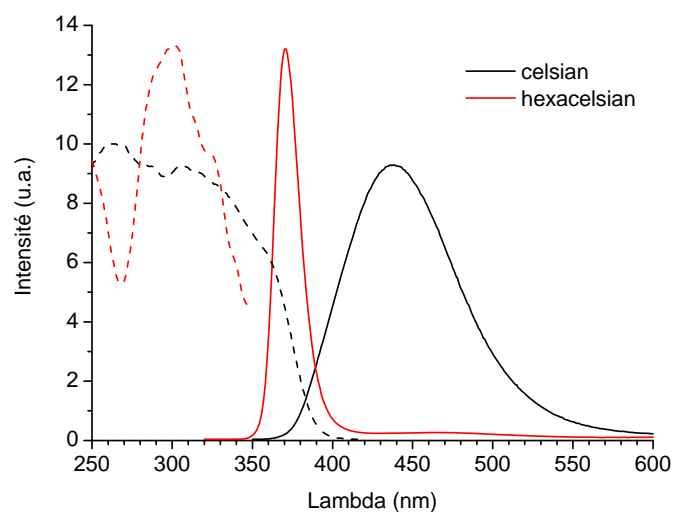


Figure III.11 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=310nm$) et d'excitation ($\lambda_{ém}=440,370nm$) de $Ba_{0.98}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.02}$ celsian et hexacelsian.

2.b. Mécanisme de phosphorescence de $MA_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ba,Sr,Ca).

Structure électronique

Des calculs de structure électronique ont été menés avec le code WIEN2K (RKMAX = 6, 52 atomes, 10 points-k irréductibles) pour $BaAl_2Si_2O_8$. La bv et le bas de la bc sont dus respectivement aux orbitales 2p de l'oxygène et 5d du baryum (Figure III.12).

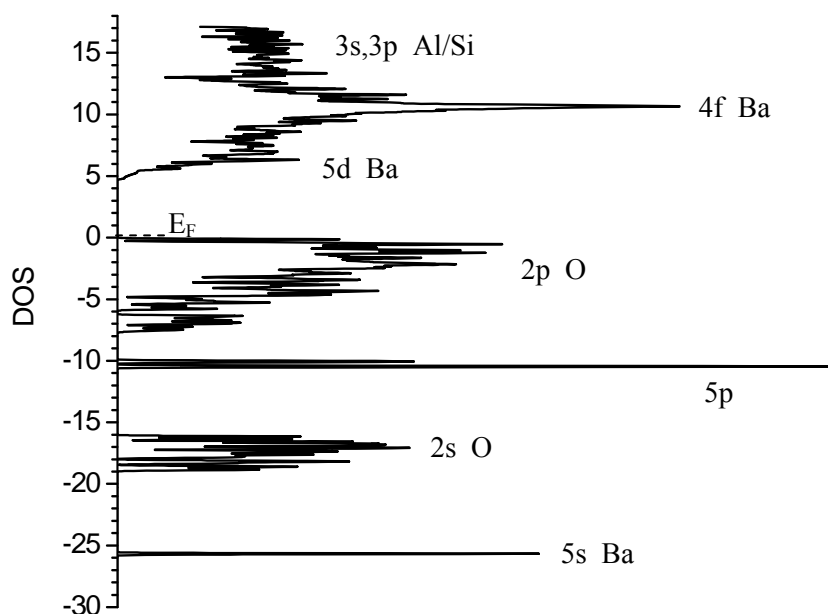


Figure III.12 : Structure électronique de $BaAl_2Si_2O_8$ celsian.

Les structures électroniques de $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diffèrent de celle de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ par la position en énergie de la bc . Les gaps, déterminés expérimentalement sur les transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 5G Varian (*Figure III.13*), sont de 4.14 (Ba), 4.01 (Sr) et 3.92 eV (Ca).

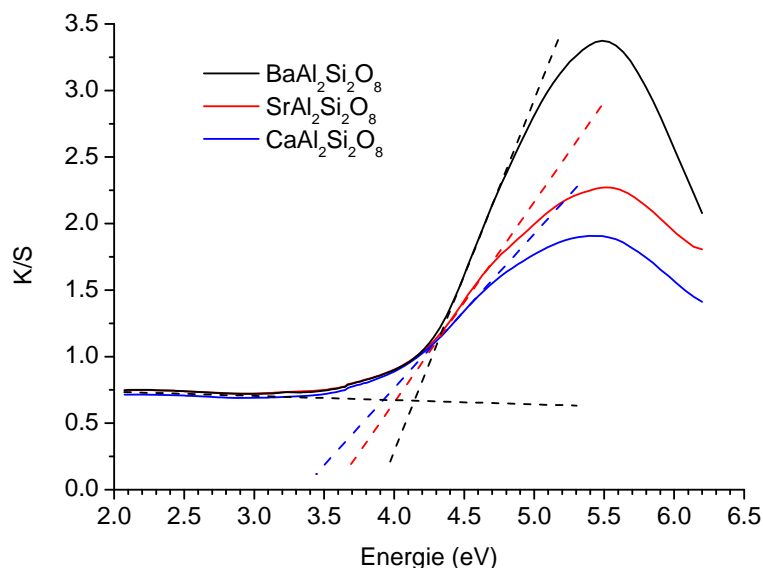


Figure III.13 : Transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse de $\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Mécanisme de phosphorescence

Le mécanisme de phosphorescence de $\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ est très probablement le même que celui de $\text{MAI}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, avec le piégeage des électrons situés sur les niveaux 5d de Eu^{2+*} par des lacunes d'oxygène $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ proches de l'activateur. En effet, le fait que les orbitales 3d, 4d et 5d des contre-cations Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} soient très proches en énergie (*Figure III.13*) laisse supposer que les orbitales 5d de Eu^{2+} soient également proches en énergie de ces orbitales, i.e. de la bc .

Si les orbitales 5d de Eu^{2+} suivent la bc , le plus faible gap de $\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ par rapport à MAI_2O_4 (4 eV contre 6.5 eV pour les phases au strontium) implique alors que les orbitales 4f de Eu^{2+} sont beaucoup plus proches de la bv dans $\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ que dans MAI_2O_4 . Ceci est parfaitement visible sur le spectre XPS de $\text{Ca}_{0.9}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.1}$ (*Figure III.14*), où les orbitales 4f de Eu^{2+} sont distantes d'environ 1 eV du haut de la bv , alors qu'elles étaient situées à 3 eV dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. Le transfert de charge radiatif entre Eu^{3+} et la bv n'est donc plus situé dans le visible, ce que tend à prouver l'absence de pic supplémentaire sur le spectre d'émission de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ à basse température.

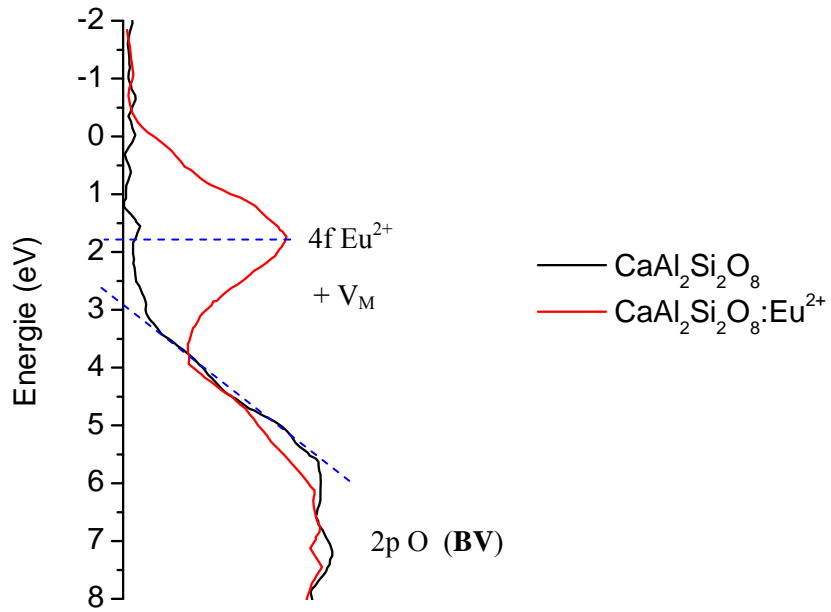


Figure III.14 : Mesure XPS pour $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{Ca}_{0.9}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.1}$.

La diminution du gap a une autre conséquence : les transitions depuis la bv vers $V_O^{\circ\circ}$ ou depuis V_M vers la bc deviennent envisageables sous rayonnement UV-visible. Cependant, même si les recombinaisons peuvent être radiatives, le rendement de luminescence doit être très faible. Quelle que soit la température, le spectre d'émission de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ non dopé présente ainsi seulement le pic dû à la transition $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$ d'ions Eu^{2+} présents en impuretés (provenant probablement de la pastilleuse).

Le spectre d'émission du pic TL à -140°C de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ (Figure III.15) présente un pic large vers 430 nm dû à Eu^{2+} , des pics fins dus aux transitions 4f-4f de Pr^{3+} , et un pic large vers **530 nm**. Ce dernier pic pourrait tout d'abord être attribué à Eu^{2+} associé à un piège de faible profondeur ($E_T \approx 0.25$ eV). Cependant, sa longueur d'onde est différente de celles observées sur le spectre de fluorescence (435, 460, 480 et 510 nm environ). Par ailleurs, l'évolution du spectre d'émission au cours de la phosphorescence (Figure III.16) montre que les activateurs Eu^{2+} émettant à faible énergie sont associés aux pièges les plus profonds, car leur émission devient de plus en plus prépondérante au cours du temps. Une autre solution est alors d'attribuer le pic à 530 nm à une transition impliquant une lacune. L'apparition de cette émission seulement pour cette faible profondeur de piège laisse penser qu'elle serait associée à un dépiégeage de trous (V_{Ca}''), et donc à la transition $V_O^{\circ\circ} \rightarrow bv$.

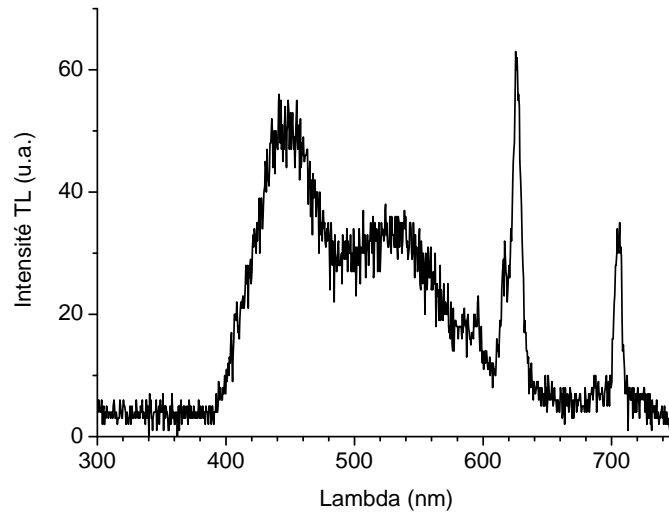


Figure III.15 : Analyse spectrale ($\lambda_{exc}=254nm$) du pic TL à $-140^{\circ}C$ de $Ca_{0.97}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.02}Pr^{3+}_{0.01}$.

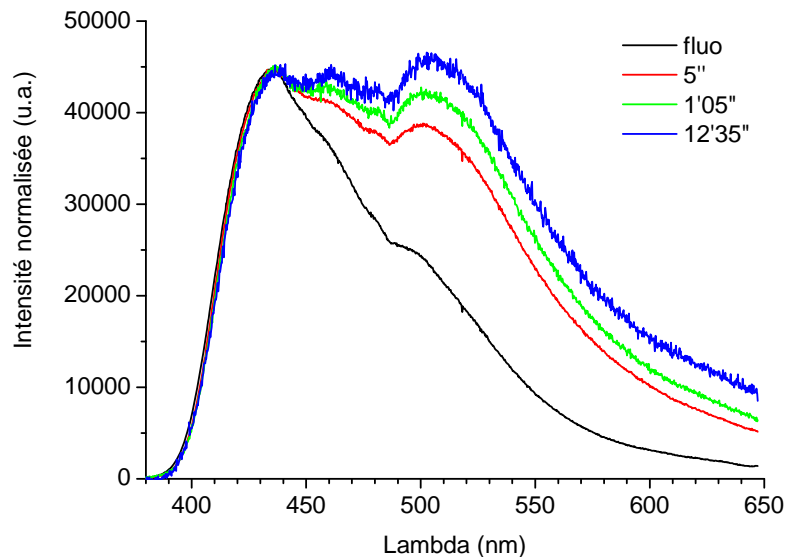


Figure III.16 : Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc}=340nm$) mesurés avec un détecteur CCD en fluorescence et au cours de la phosphorescence pour $Ca_{0.958}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.012}$.

La très grande évolution du spectre d'émission au cours de la phosphorescence démontre une nouvelle fois la proximité des centres luminescents et des pièges. Si le dépiégeage n'était pas nécessairement localisé et que la forme du spectre changeait uniquement parce que le champ cristallin évolue dans le solide au cours du vidage des pièges, la forme du spectre en phosphorescence devrait tendre vers celle du spectre de fluorescence.

Les mécanismes de luminescence proposés sont reportés sur la *figure III.17*.

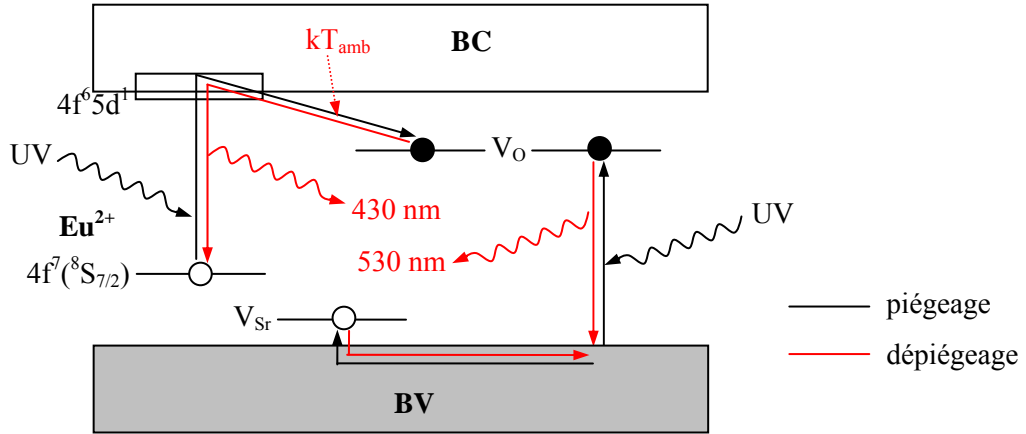


Figure III.17 : Mécanisme de phosphorescence proposé pour $\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$.

2.c. Optimisation de la phosphorescence de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$.

Co-dopant Ln^{3+}

Il a été vu pour $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ que certains co-dopants Ln^{3+} permettent d'améliorer la phosphorescence de Eu^{2+} en augmentant la concentration en lacunes $V_0^{\circ\circ}$ près de l'activateur et en stabilisant ces défauts. Il a par ailleurs été vu que l'amélioration est d'autant plus importante que l'énergie d'ionisation de Ln^{3+} est faible, tout en étant inférieure à celle du contre-cation alcalino-terreux. Selon la *figure II.45*, les terres rares permettant d'améliorer la phosphorescence dans les phases au calcium devraient donc être :

$$\text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{La}^{3+},$$

alors que dans les phases au strontium, il ne reste que :

$$\text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+},$$

et dans les phases au baryum :

$$\text{Ce}^{3+}.$$

Les terres rares Ce^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} , qui ont une aptitude à s'oxyder, sont à considérer avec précaution.

Expérimentalement, on constate que la phosphorescence de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ est améliorée seulement par Pr^{3+} , alors que les autres terres rares ont un effet néfaste (*Figure III.18.a*). La phosphorescence de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ est elle améliorée par La^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+} (*Figure III.18.b*). Les terres rares Lu^{3+} et Gd^{3+} diminuent la phosphorescence à l'inverse de ce que le modèle prévoit, et l'ordre des terres rares n'est pas complètement respecté. Cependant, les écarts au modèle sont faibles et peuvent rentrer dans la marge d'erreur due à la mesure de phosphorescence et à

la mauvaise reproductibilité des synthèses d'échantillons phosphorescents. Les ions Sm^{3+} et Yb^{3+} tuent presque complètement la phosphorescence, car ils existent très probablement sous leur forme réduite.

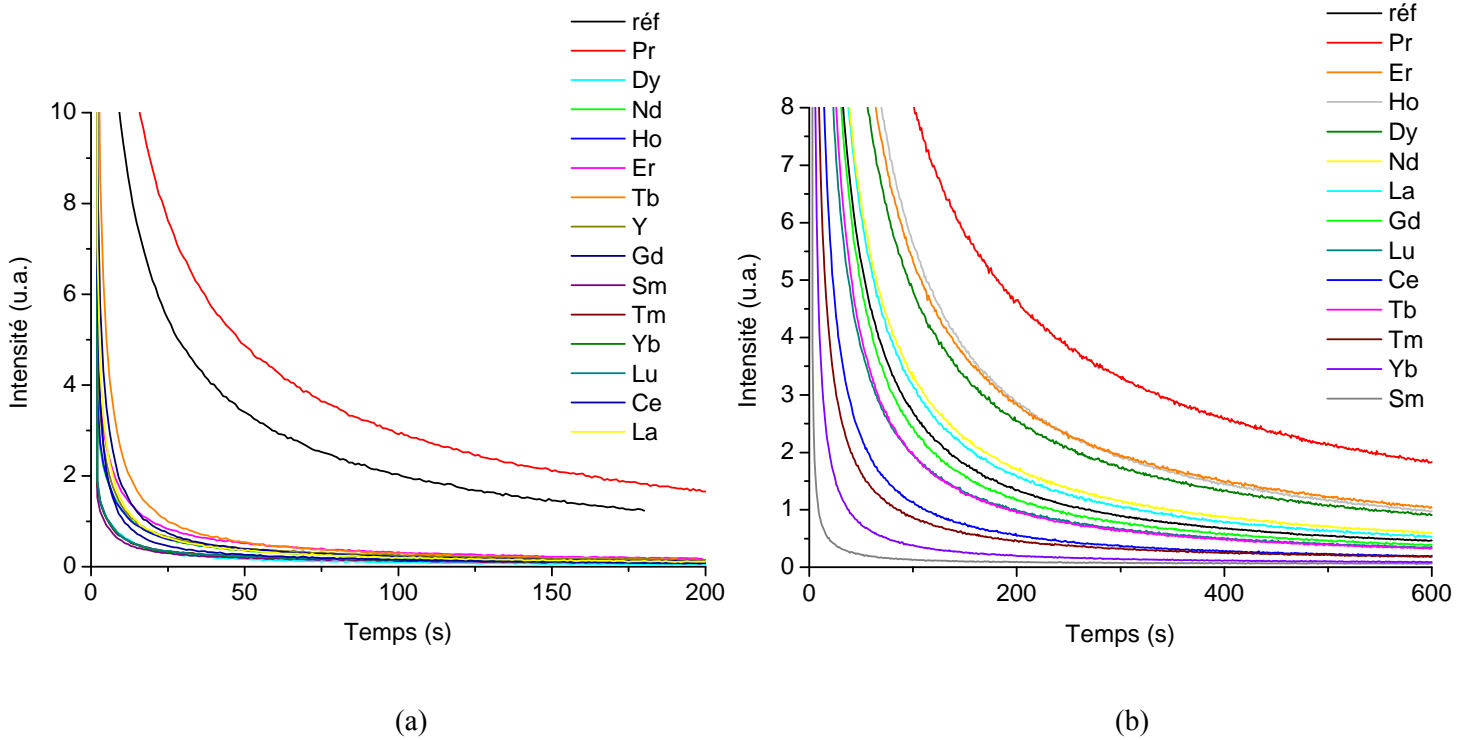


Figure III.18 : Déclins de la phosphorescence de (a) $\text{Ba}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}_{0.02}$ ($\lambda_{\text{exc}}=260\text{nm}, \lambda_{\text{ém}}=440\text{nm}$) et (b) $\text{Ca}_{0.96}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}_{0.03}$ ($\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}, \lambda_{\text{ém}}=430\text{nm}$).

Les courbes TL de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$ confirment l'influence des co-dopants sur la concentration et la profondeur des pièges (Figures III.19.b). Le co-dopage par Ho^{3+} , Gd^{3+} et Pr^{3+} entraîne un décalage vers les hautes températures et une augmentation de l'intensité du massif TL principal, avec un ordre $\text{Ho}^{3+} > \text{Gd}^{3+}$ prédit par le modèle. Les terres rares Ce^{3+} et Tb^{3+} contribuent à rapprocher fortement les lacunes $\text{V}_{\text{O}}^{\circ}$ de Eu^{2+} , mais leur grande aptitude à s'oxyder implique une légère diminution de la profondeur des pièges selon un mécanisme inconnu. Le comportement différent de Pr^{3+} , qui améliorerait déjà la phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, ne s'explique pour le moment pas. Le co-dopage par Sm^{3+} entraîne une disparition des pièges selon un mécanisme également inconnu.

Le co-dopage de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ par Pr^{3+} implique également un décalage vers les hautes températures et une augmentation de l'intensité du massif TL principal (Figure III.19.a). Le massif TL à -150°C diminue en intensité et ne se décale pas, ce qui tendrait à confirmer l'existence de la transition $\text{V}_{\text{O}}^{\circ} \rightarrow b\nu$. En effet, le co-dopage par Pr^{3+} diminue le nombre global de lacunes anioniques et ne change *a priori* pas la profondeur du piège à trous V_{Ba}'' .

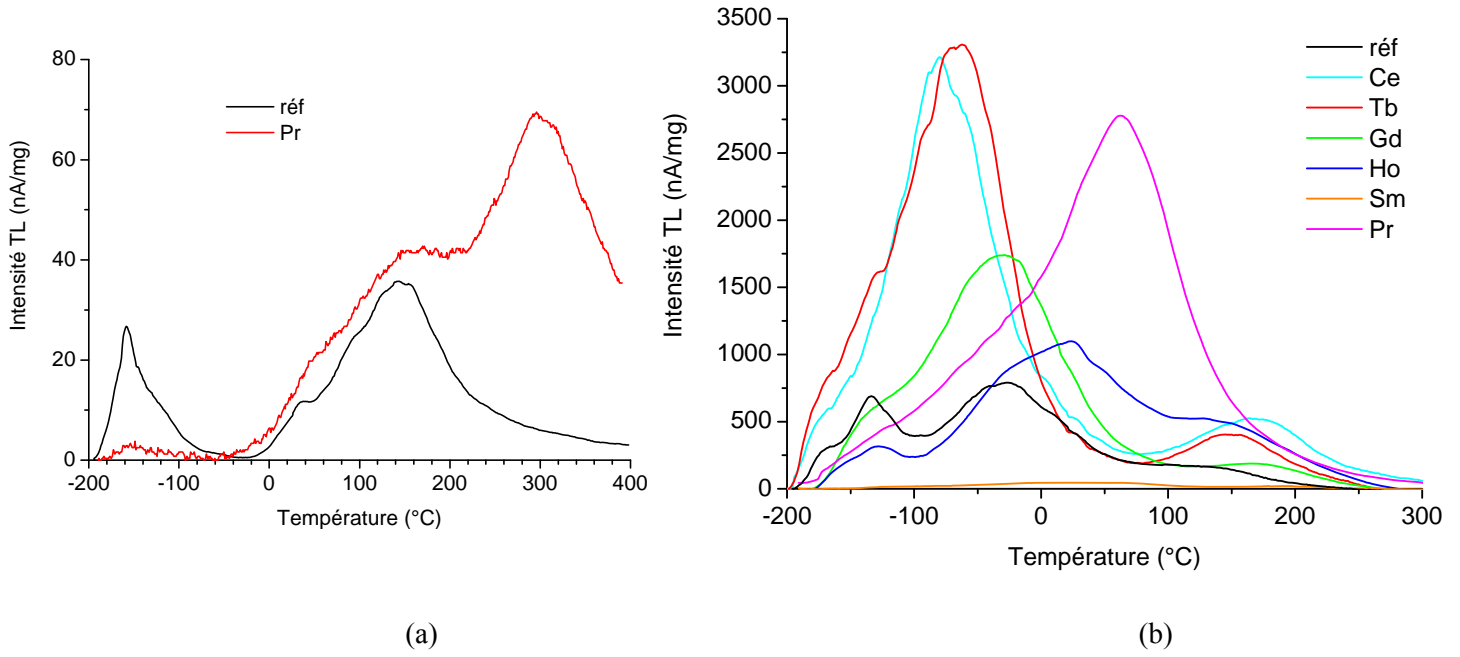


Figure III.19 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254nm/5'$ - $\beta=30^\circ C/min$) de (a) $Ba_{0.96}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Ln^{3+}_{0.01}$ et (b) $Ca_{0.96}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Ln^{3+}_{0.01}$.

Contre-cation alcalino-terreux

Les dopants étant choisis, il faut déterminer quelle matrice est la plus intéressante. L'intensité de phosphorescence de $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+},Pr^{3+}$ mesurée après 5 minutes est en fait 9 fois plus importante que celle de $SrAl_2Si_2O_8:Eu^{2+},Pr^{3+}$, et 240 fois plus que celle de $BaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+},Pr^{3+}$ (Figure III.20).

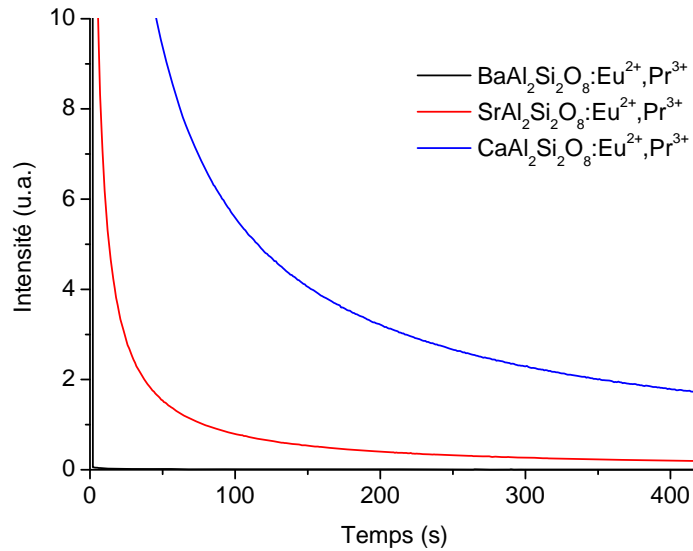


Figure III.20 : Déclins de la phosphorescence ($\lambda_{exc}=350nm, \lambda_{ém}=440,404,430nm$) de $M_{0.96}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.01}$ ($M=Ba,Sr,Ca$).

Les courbes TL de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ (Figure III.21.a) et $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (Figure III.21.b) présentent un même massif qui diminue en intensité et se déplace vers les hautes températures en passant de Ca à Sr puis Ba.

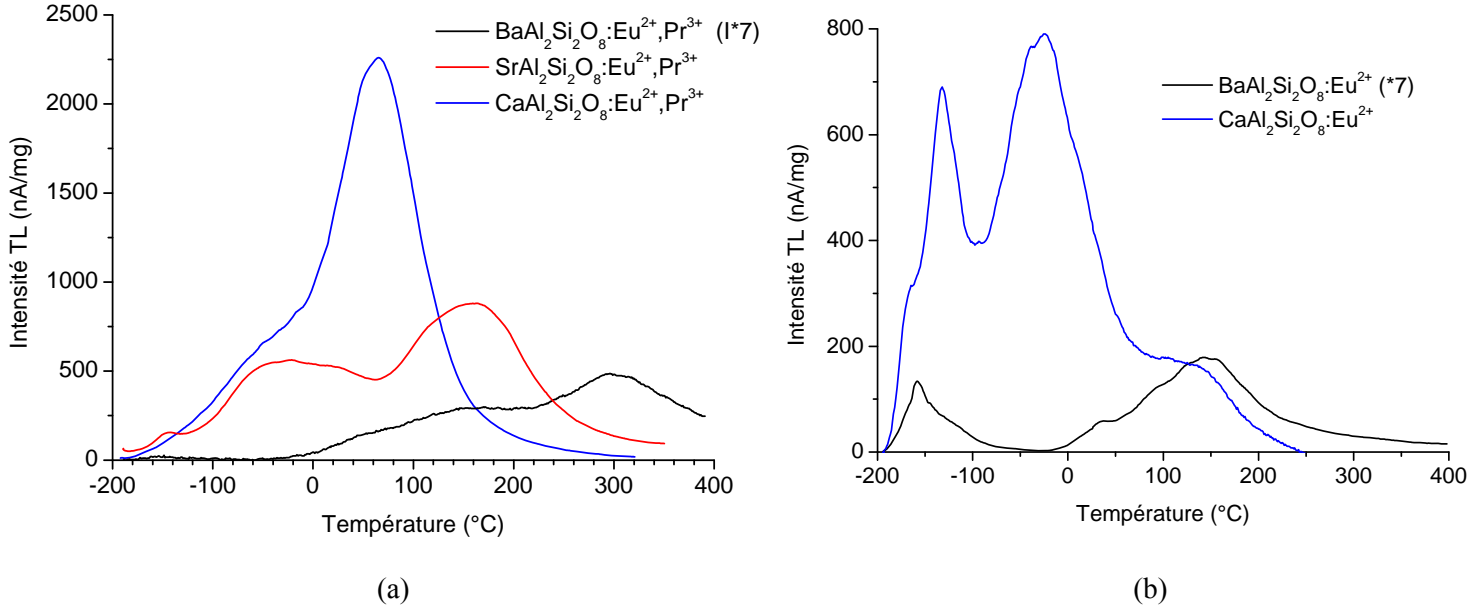


Figure III.21 : Courbes TL ($\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}/5'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$) de (a) $\text{M}_{0.98}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ et (b) $\text{M}_{0.96}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}\text{Pr}^{3+}_{0.01}$.

L'augmentation du nombre de pièges, i.e. du nombre de lacunes $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ proches de Eu^{2+} , dans l'ordre $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca}$ peut s'expliquer par l'évolution de la différence d'énergie d'ionisation entre l'activateur et l'alcalino-terreux (25.0, 37.4, 43.7 et 51.0 eV pour Eu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} et Ca^{2+} respectivement). En effet, plus cette différence est grande, plus Eu^{2+} apparaît comme un élément stabilisateur vis-à-vis de l'environnement pour les lacunes anioniques, et plus elles vont avoir tendance à s'en rapprocher (Figure III.22). La phosphorescence des compositions $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ²⁹, $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ³¹ et $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ²⁶ est ainsi également meilleure dans l'ordre $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca}$.

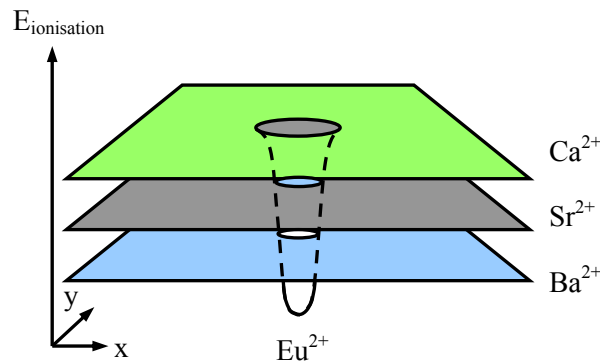


Figure III.22 : Représentation schématique du pouvoir attracteur de Eu^{2+} dans les matrices au calcium, strontium et baryum.

A l'inverse de $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, l'augmentation de la profondeur de pièges $V_0^{\circ\circ}$ dans l'ordre $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ ne semble pas liée à la longueur d'onde de l'émission (respectivement 430, 404 et 440 nm), i.e. à l'énergie la plus basse des orbitales 5d de Eu^{2+} . Le dépiégeage dans les matrices $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ne s'effectuerait alors pas vers ces orbitales. Cependant, il faut se souvenir que dans le cas de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, le pic d'émission donnant lieu à la plus longue phosphorescence n'est pas situé à 430 nm, mais plutôt vers 510 nm (Figure III.15). L'observation des étalements des pic d'émission de $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (Figure III.8) laisse en fait bien supposer que l'énergie des émissions de phosphorescence a lieu dans l'ordre $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

La concentration en pièges est la plus élevée dans $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, mais la profondeur de pièges est assez éloignée de la profondeur optimale. Une substitution partielle du calcium par du strontium, pour lequel la profondeur de piège est plus grande, peut permettre de concilier les deux paramètres. Les mesures de phosphorescence montrent que la proportion optimale de la solution solide est d'environ **20-30% de strontium**, comme le confirment les mesures de TL (Figure III.23). On note que les couleurs des émissions des composés $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ sont très similaires, et qu'il n'y a donc aucun intérêt à utiliser séparément les deux luminophores, comme pour $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (bleu) et $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (vert).

Le léger déplacement vers l'UV du spectre d'émission lors de la substitution par 20-30% de strontium est compensé par la plus grande intensité dans le visible (Figure III.24).

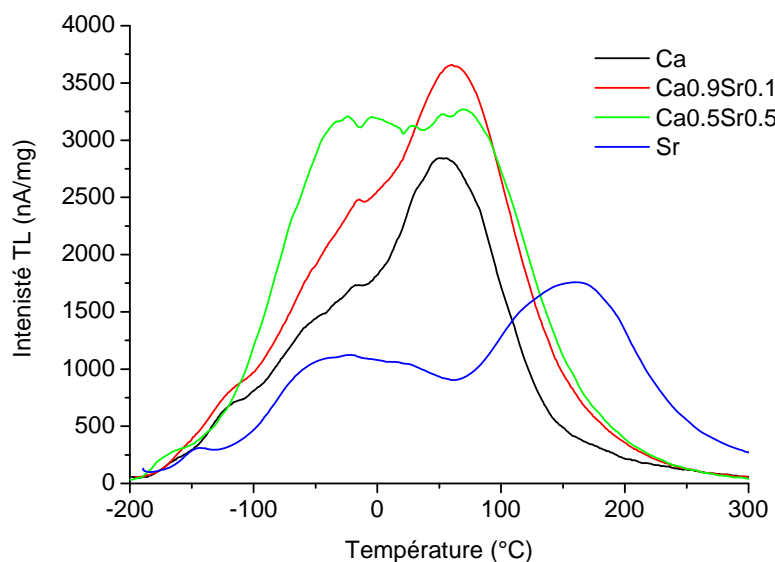


Figure III.23 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254\text{nm}/5'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$) de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.96}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}\text{Pr}^{3+}_{0.01}$.

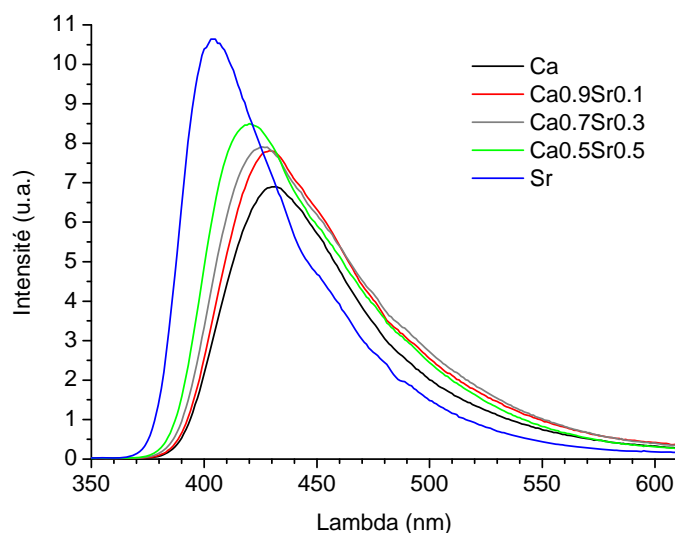


Figure III.24 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=310nm$) de $(Ca_{1-x}Sr_x)_{0.96}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.01}$.

Concentrations en dopants Eu^{2+} et Pr^{3+}

L'influence de la concentration en co-dopant Pr^{3+} sur la phosphorescence a été étudiée pour différentes concentrations en activateurs (Figure III.25). Quelle que soit la concentration en Eu^{2+} , il existe une concentration optimale en Pr^{3+} assez précise, pour un rapport $[Eu^{2+}]/[Pr^{3+}]$ constant de l'ordre de 2-3.

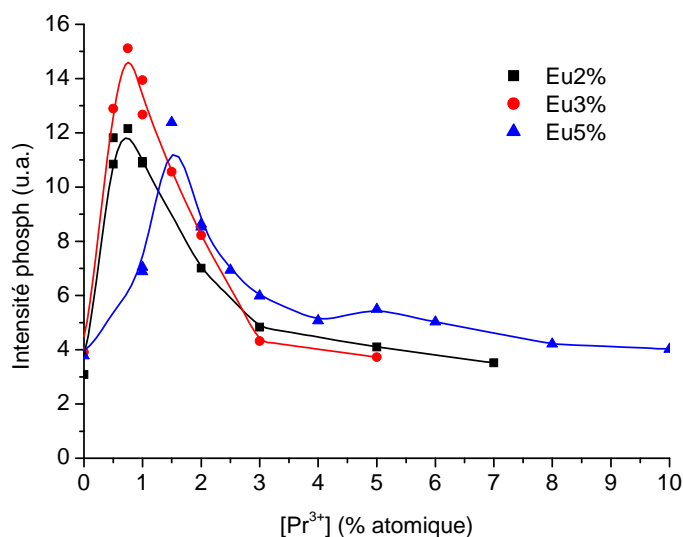


Figure III.25 : Intensité de phosphorescence ($\lambda_{exc}=260nm, \lambda_{ém}=440nm$) à 2 min de $Ba_{1-x-y}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_xPr^{3+}_y$.

La phosphorescence de $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+},Pr^{3+}$ est optimale pour des concentrations en **Eu^{2+} et Pr^{3+} de 3 et 1.2% atomique** respectivement. On note que l'affinement précis de ce rapport permet d'améliorer fortement les propriétés de phosphorescence.

Le fait que la concentration en Eu^{2+} ait une influence sur la phosphorescence confirme que le cation est bien le centre de recombinaison des charges piégées, et que seul un type de charge est piégé (les électrons en l'occurrence).

Par ailleurs, le fait que la concentration limite en Pr^{3+} (et donc en pièges) ne diminue pas lorsque la concentration en Eu^{2+} augmente, confirme qu'il n'existe pas de distance limite entre l'activateur et le piège en-dessous de laquelle la recombinaison de la charge piégée est directe.

Enfin, le fait que la phosphorescence diminue brutalement après la concentration limite en Pr^{3+} , toujours pour le même rapport $[\text{Eu}^{2+}]/[\text{Pr}^{3+}]$ et alors même que la recombinaison directe n'est pas possible, semble démontrer qu'il doit exister un nombre précis de pièges $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ ou d'ions Pr^{3+} autour de Eu^{2+} (ou l'inverse) pour que la phosphorescence soit optimale. Le fait que le nombre de pièges puisse être encore largement augmenté en conservant les concentrations limites (cf. *Figure III.28*) montre que le nombre de lacunes autour de Eu^{2+} peut encore être accru. Aussi, il semble que ce soit le nombre d'ions Pr^{3+} proches de Eu^{2+} (ou l'inverse) qui soit déterminant, peut-être car un trop grand nombre de charges +III finit par repousser les lacunes déficitaires en électrons, ou car la profondeur du piège devient trop grande (des mesures de TL restent à effectuer).

Le problème est que la diminution de la phosphorescence s'observe également sans co-dopage par Pr^{3+} (*Figure III.26*), avant le début de l'extinction par concentration (5% contre 10%). Le phénomène pourrait cependant être différent dans ce cas, avec des agglomérations d'activateurs Eu^{2+} préjudiciables à la phosphorescence.

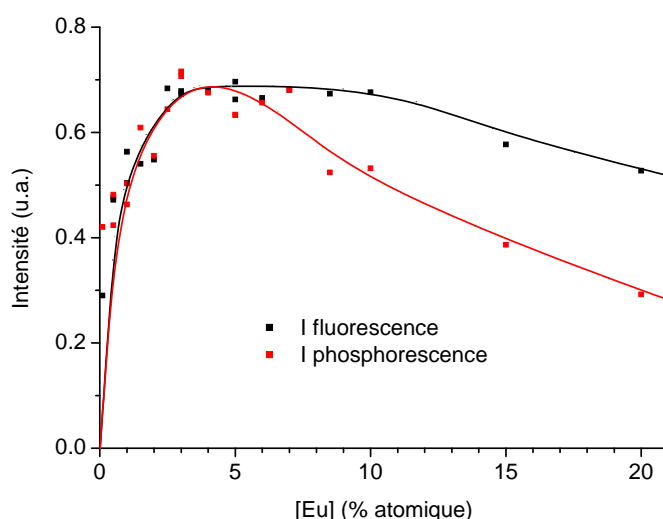


Figure III.26 : Intensités de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{nm}$, $\lambda_{\text{ém}}=440\text{nm}$) et de phosphorescence à 2 min ($\lambda_{\text{exc}}=260\text{nm}$, $\lambda_{\text{ém}}=440\text{nm}$) de $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_x$.

Concentration en co-dopant B³⁺

Il est difficile de dire si le bore B³⁺ se place sur le site de Al³⁺, en raison de sa charge, ou sur le site de Si⁴⁺, en raison de sa taille (0.11, 0.26 et 0.39 Å pour B³⁺, Si⁴⁺ et Al³⁺ respectivement en environnement IV).

Les mesures de TL confirment ce qui avait été observé pour SrAl₂O₄:Eu²⁺, à savoir une légère diminution du nombre de lacunes V_O^{••} près de Eu²⁺ lors de l'introduction de B³⁺ (Figure III.27). La phosphorescence est malgré tout légèrement améliorée par un co-dopage à **1.5% atomique**, en raison de la variation de la profondeur du piège.

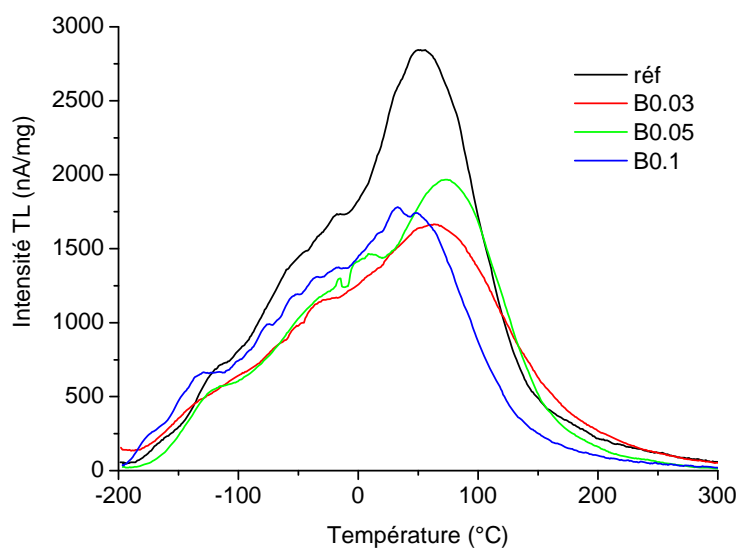


Figure III.27 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254nm/5'$ - $\beta=30^{\circ}C/min$) de $Ca_{0.958}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.012}B^{3+}_x$.

Substitutions

Il a été vu que le nombre de lacunes anioniques proches de Eu²⁺ est d'autant plus grand que la différence d'énergie d'ionisation entre Eu²⁺ et les cations formant la matrice est importante. Or, l'énergie d'ionisation des alcalino-terreux augmente selon l'ordre Ba < Sr < Ca << Mg. Si le composé MgAl₂Si₂O₈ n'existe pas, une faible substitution de Ca²⁺ par **Mg²⁺** devrait donc permettre d'augmenter l'intensité de phosphorescence en repoussant plus de lacunes près de Eu²⁺. Une **substitution de 2%** améliore effectivement la phosphorescence d'un facteur quasiment 1.5, grâce à une augmentation du nombre de pièges (Figure III.28).

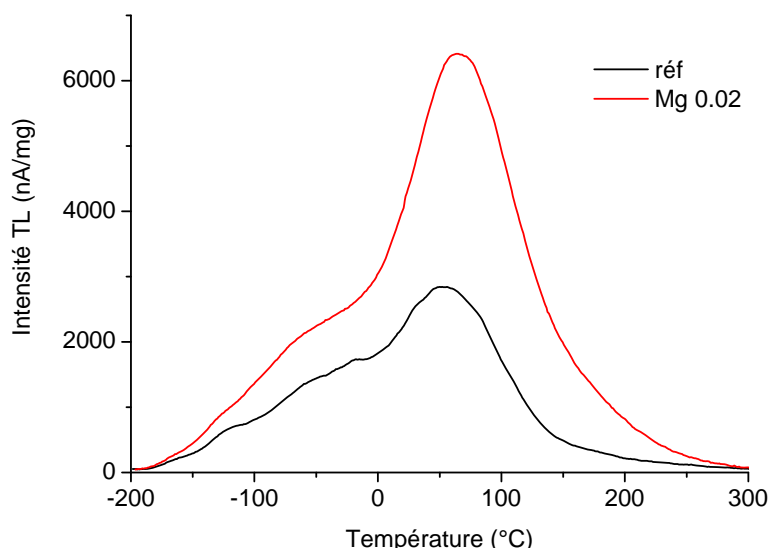


Figure III.28 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254nm/5'$ - $\beta=30^{\circ}C/min$) de $(Ca_{1-x}Mg_x)_{0.958}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_{0.03}Pr^{3+}_{0.012}$.

La substitution de Si^{4+} par Ge^{4+} est néfaste pour la phosphorescence. A l'inverse, une faible substitution de Al^{3+} par Ga^{3+} de 2.5% atomique semble améliorer très légèrement la phosphorescence.

Non-stœchiométrie

Le dosage des cations réalisé par ICP/MS dans $CaAl_2Si_2O_8$ montre que le rapport atomique Si/Al est de l'ordre de 0.92. Même en supposant que les sites d'aluminium et de calcium soient totalement occupés, le respect de l'électronéutralité impose donc que le nombre d'oxygènes par unité formulaire est au maximum de 7.69. On s'aperçoit ainsi que le nombre de lacunes anioniques, i.e. de pièges potentiels (au minimum 0.31 par unité formulaire), est naturellement assez largement supérieur au nombre de centres luminescents (0.03 par unité formulaire pour le dopage optimal de 3%). La principale problématique dans l'optimisation de l'intensité de phosphorescence est donc le rapprochement des lacunes anioniques existantes vers Eu^{2+} .

Cependant, il faut noter que le co-dopage par Pr^{3+} diminue le nombre de lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$, et qu'un grand nombre de lacunes permet de diminuer la distance moyenne qu'elles ont à parcourir pour se placer à proximité de Eu^{2+} . Aussi, de la même façon que pour $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, une composition volontairement **sous-stœchiométrique de 5% atomique en alcalino-terreux** (et donc de 0.6% atomique en oxygène) permet d'améliorer légèrement la phosphorescence de $CaAl_2Si_2O_8:Eu^{2+},Pr^{3+}$ d'un facteur 1.1. Une sous-stœchiométrie de 10% atomique n'a déjà plus d'intérêt.

Conditions de synthèse

La synthèse préliminaire du luminophore $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ sous air avant un recuit sous Ar/H_2 permet d'améliorer sensiblement la phosphorescence. Ce phénomène s'explique très probablement par une légère augmentation du nombre d'activateurs oxydés Eu^{3+} , qui, avec leur énergie d'ionisation inférieure à celle de Sr^{2+} (42.7 et 43.7 eV respectivement), jouent le même rôle que Dy^{3+} (à savoir rapprocher les lacunes de Eu^{2+} et les stabiliser).

Cette même voie de synthèse a été essayée pour $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ (1350°C/50h sous air, puis 1200°C/10h sous Ar/H_2), mais la phosphorescence est ici largement diminuée. Les mesures de TL semblent montrer que le nombre de pièges a baissé (*Figure III.29.a*), mais les mesures de fluorescence prouvent que c'est le nombre d'activateurs Eu^{2+} qui a en fait fortement diminué (*Figure III.29.b*). La réduction postérieure de Eu^{3+} en Eu^{2+} sur un site de Ca^{2+} est probablement trop difficile du fait de la taille des ions (0.95, 1.17 et 1.00 Å en coordinence VI respectivement).

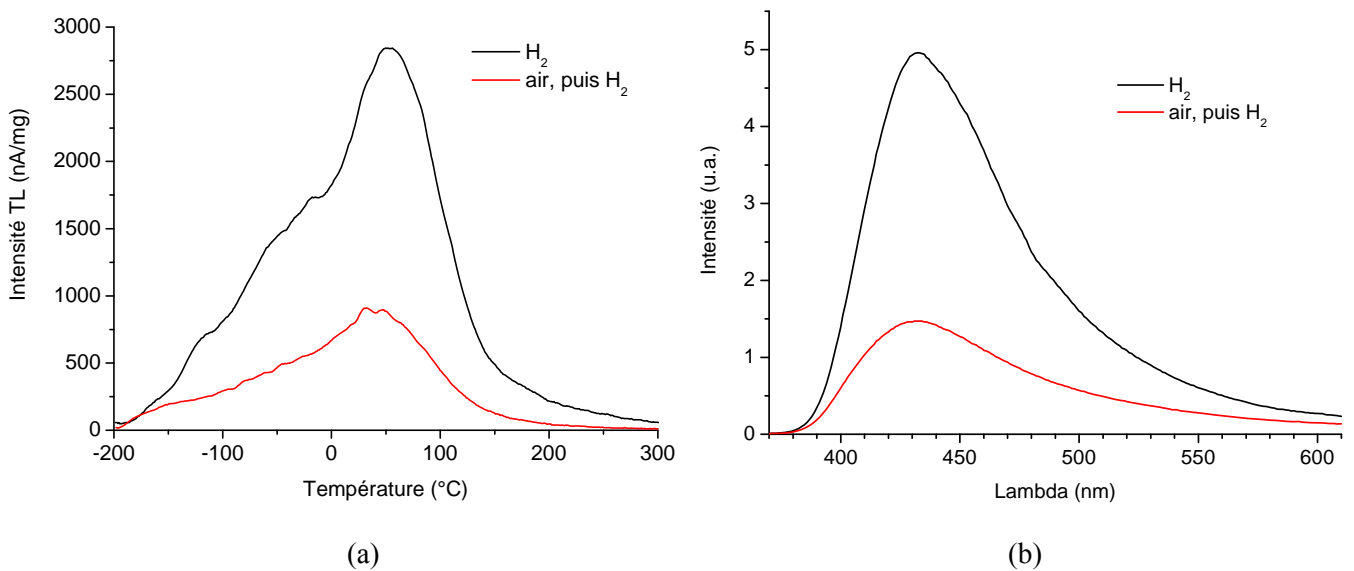


Figure III.29 : (a) Courbes TL ($\lambda_{\text{exc}}=254\text{nm}/5'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$)
et (b) spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{ nm}$) de $\text{Ca}_{0.958}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}\text{Pr}^{3+}_{0.012}$.

Il a été dit dans le chapitre I que la pureté des précurseurs doit être très élevée, afin de ne pas introduire de défauts pouvant potentiellement piéger des charges à des profondeurs inadaptées, et accessoirement non reproductibles. En fait, la phosphorescence obtenue avec des précurseurs de pureté 4 à 5N d'une part, et 2 à 3N d'autre part, est équivalente. Ceci permet d'envisager des synthèses industrielles à un coût raisonnable.

Performances

La phosphorescence des meilleurs échantillons de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ne peut être comparée à celle des produits commerciaux avec le spectrofluorimètre (i.e. à une seule longueur d'onde d'émission), car le spectre d'émission évolue beaucoup trop au cours de la phosphorescence (*Figure III.16*). Seul un suivi de la luminescence avec un candela-mètre pourrait rendre compte du temps de déclin réellement perçu. Il est juste possible de dire que la phosphorescence du nouveau matériau est, en l'état actuel de l'optimisation, de l'ordre de **2 à 3 heures**, i.e. pas très éloignée de celles des matériaux commerciaux $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{B}^{3+}$ ou $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$.

Ces propriétés de phosphorescence prometteuses, ainsi que la nouvelle couleur d'émission phosphorescente (bleue très claire), ont conduit Rhodia Chimie et le CNRS à déposer conjointement un **brevet** (n° 04 10399, « Composition phosphorescente à base d'un borosilicate ou d'un silicate ou borosilicate d'aluminium »).

L'optimisation de la phosphorescence nécessite désormais d'affiner très précisément les concentrations en dopants Eu^{2+} , Pr^{3+} et B^{3+} , ainsi que le taux de substitution Ca/Sr/Mg. Elle nécessite également d'étudier l'influence de la taille des particules, et éventuellement de leur morphologie. Ce paramètre va être discuté plus en avant à la fin du rapport.

Il est à noter que dans les échantillons synthétisés ici, la distribution du diamètre moyen des particules en fonction de leur volume, déterminée avec un granulomètre laser Beckman-Coulter LS230, est centrée sur une valeur proche de 10 μm . La morphologie des grains, observée sur un microscope électronique à balayage JEOL JSM-5800LV, est irrégulière (*Figure III.30*).

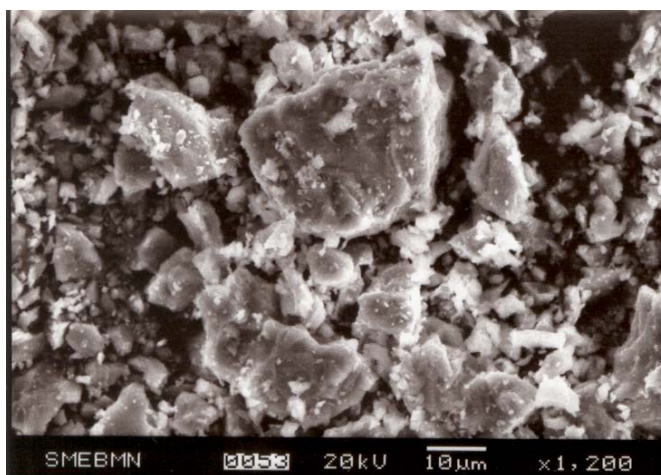


Figure III.30 : Image par microscopie électronique à balayage de $\text{Ca}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}$.

3. Perspectives.

3.a. Nouveaux matériaux phosphorescents.

Parallèlement à l'optimisation de la phosphorescence de la famille $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$, des synthèses exploratoires ont été menées pour trouver de nouveaux matériaux phosphorescents. Ne disposant pas au début de l'étude du degré de compréhension désormais atteint, la voie la plus sûre fut de se rapprocher des matériaux les plus performants, i.e. les aluminates, silicates ou alumino-silicates. Il faut noter que les matrices contenant du zinc doivent être préparées sous air avant d'être recuites sous Ar/H_2 , car le précurseur ZnO s'hydruire en ZnH_2 dès 800°C .

Les matrices $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$, $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}$, $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ et $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ n'ont jamais pu être obtenues, même après un broyage préliminaire des précurseurs au broyeur planétaire et un chauffage à 1350°C pendant 150h.

Les matériaux suivants ne sont pas apparus phosphorescents :

- $\text{SrSiO}_3\text{:Eu}^{2+}$ ($1250^\circ\text{C}/60\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{CaSiO}_3\text{:Eu}^{2+}$ ($1250^\circ\text{C}/60\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($1250^\circ\text{C}/40\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($1250^\circ\text{C}/50\text{h}$, puis $600^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ ($1100^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{K}_2\text{ZnTiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($850^\circ\text{C}/15\text{h}/\text{H}_2$)

Les matériaux suivants sont apparus très légèrement phosphorescents :

- $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($1250^\circ\text{C}/40\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($1250^\circ\text{C}/50\text{h}$, puis $600^\circ\text{C}/20\text{h}/\text{H}_2$)
- $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{2+}$ (toujours obtenu avec Al_2O_3 et SiO_2 en impuretés)

Les matériaux suivants sont apparus phosphorescents pendant plus de 15 minutes :

- **$\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$** ($1250^\circ\text{C}/40\text{h}/\text{H}_2$)
- **$\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}\text{:Eu}^{2+}$** (toujours obtenu avec BaAl_2O_4 en impureté)
- **$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}\text{:Eu}^{2+}$** (toujours obtenu avec $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en impureté)

Les émissions de ces luminophores sont respectivement orange, blanche et vert foncé. Les matériaux présents en impureté phosphorescent, mais la couleur de leur émission est différente de celle observée.

3.b. Etude prédictive pour la recherche de nouveaux matériaux phosphorescents.

La rationalisation des mécanismes de phosphorescence est désormais telle qu'une approche prédictive de la synthèse de nouveaux matériaux phosphorescents est envisageable.

Centre luminescent

Pour les centres luminescents **Eu³⁺**, **Tm³⁺** et **Sm³⁺**, le piégeage des trous limite le nombre de matrices pouvant donner lieu à la phosphorescence, et donc la chance de trouver une profondeur de piège optimale. En effet, dans les matrices contenant des contre-cations peu liés aux anions, les lacunes cationiques, principalement dues à ces cations, conduisent à des pièges trop peu profonds. On constate ainsi que les seules matrices donnant lieu à la phosphorescence avec Eu³⁺, Tm³⁺ et Sm³⁺ sont Y₂O₃ et Y₂O₂S (la luminescence de Sm³⁺ dans CdSiO₃ est en fait due à un transfert d'énergie depuis une transition due à la matrice ³⁹).

Les centres luminescents **Cu⁺** et **Mn²⁺** sont associés à un piégeage d'électrons nécessairement délocalisé, car les orbitales d où s'effectuent la recombinaison sont spatialement étendues. Le premier problème est que ces activateurs ont une énergie d'ionisation faible (20.3 et 33.7 eV respectivement), et que les lacunes anioniques jouant le rôle de piège ont donc tendance à s'en rapprocher. Le nombre de pièges est par conséquent limité, et particulièrement dépendant des conditions de synthèse. Le second problème est que les lacunes ne sont pas stabilisés loin des activateurs, et donc que la profondeur de pièges reste relativement faible. Un troisième problème pourrait être des pertes d'électrons dans la *bc*.

La phosphorescence des centres luminescents **Tb³⁺** et **Pr³⁺** étant due à un piégeage des électrons promus sur les orbitales 5d, l'énergie d'excitation doit être très élevée, et le rayonnement solaire ne devrait donc pas donner lieu à la phosphorescence (*Figure I.22*).

Les centres luminescents **Eu²⁺** et **Ce³⁺** présentent tout d'abord l'avantage de posséder une absorption intense, due aux transitions autorisées 4f→5d. Si leur émission est souvent bleue ou verte dans les oxydes, le co-dopage par Mn²⁺ dans Ca₂Al₂SiO₇:Ce³⁺ ou MgSiO₃:Eu²⁺ permet par exemple d'atteindre le jaune ou le rouge. Le fait que le piégeage des électrons soit assuré par des lacunes anioniques permet ensuite d'obtenir une profondeur de piège généralement assez élevée (voire trop dans les scintillateurs). La faible énergie d'ionisation des deux activateurs (25.0 et 36.8 eV respectivement) présente enfin l'avantage d'en rapprocher naturellement les lacunes anioniques, les transformant en pièges. Il faut noter que la charge +III de Ce³⁺ et son énergie d'ionisation plus élevée rendent l'activateur beaucoup moins attracteur pour les lacunes que Eu²⁺. Sans pouvoir réellement conclure, car la profondeur de piège change avec l'énergie d'émission, on constate que la phosphorescence de CaAl₂Si₂O₈:Ce³⁺ (à 410 nm) est très largement inférieure à celle de CaAl₂Si₂O₈:Eu²⁺ (à 430 nm).

Profondeur de piège

La profondeur des pièges est le paramètre le plus important de la phosphorescence. Dans le cas du centre luminescent le plus prometteur, Eu^{2+} , les pièges sont des lacunes anioniques, dont l'énergie par rapport à la bc dépend de la force des liaisons anion-cation. On peut *a priori* penser que plus les liaisons sont fortes (faible différence d'électronégativité, faible coordinence, distances interatomiques courtes), plus la stabilisation des orbitales antiliantes est grande lors du départ de l'anion. Il est ainsi intéressant de constater que dans les scintillateurs $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($E_T \approx 1.5\text{-}2\text{ eV}$), il existe au moins quatre cations à moins de 2.5 \AA de chaque oxygène, alors que dans les matériaux phosphorescents $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($E_T \approx 0.7\text{ eV}$), il n'existe que deux ou trois cations à moins de 2.5 \AA de chaque oxygène.

Dans une même famille de composés, la profondeur peut encore nettement varier avec les substitutions (jusqu'à 0.4 eV pour $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$). La profondeur des pièges à électrons associés à Eu^{2+} est définie par rapport à la plus basse énergie des orbitales $5d$ de l'activateur. La principale influence n'est donc pas tant la position en énergie de la bc , ni l'amplitude de la stabilisation des lacunes, liée à la différence d'énergie d'ionisation entre Eu^{2+} et M^{2+} , mais plutôt l'énergie de l'émission $5d \rightarrow 4f$.

La profondeur de piège peut encore changer grâce au co-dopage par Ln^{3+} (jusqu'à 0.2 eV pour SrAl_2O_4 et $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Les terres rares dont l'énergie d'ionisation est inférieure à celle du cation substitué augmentent la profondeur en stabilisant légèrement les lacunes (et inversement). Les *figures II.41 et II.44* montrent ainsi le décalage vers les basses et hautes températures du principal massif TL lors du co-dopage de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ par Y^{3+} et Dy^{3+} respectivement.

Le co-dopage par le bore permet enfin d'affiner très légèrement la profondeur de piège.

Concentration en pièges

Les pièges associés à Eu^{2+} sont les lacunes anioniques proches de l'activateur. La première solution pour augmenter leur nombre est de rendre l'activateur plus attracteur en augmentant l'énergie d'ionisation de la matrice (*Figure III.21*), avec $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$ (cf. les composés très performants $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$). Un compromis doit cependant être trouvé avec la profondeur de piège et la visibilité de l'émission (cf. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$), et des substitutions peuvent être envisagées.

La seconde solution pour augmenter le nombre de pièges est de renforcer le pouvoir attracteur de Eu^{2+} , en lui adjoignant un co-dopant Ln^{3+} dont l'énergie d'ionisation est inférieure à celle du cation substitué. Le nombre de terres rares utiles et l'amplitude de leur influence sont d'autant plus grands que l'énergie d'ionisation de la matrice est élevée ($\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$). Dans les phases au calcium et/ou au strontium, les co-dopants Nd^{3+} , Dy^{3+} , et éventuellement Pr^{3+} , sont les plus intéressants. Un compromis doit cependant là encore être trouvé entre le nombre et la profondeur des pièges (ce qui expliquerait

pourquoi Dy^{3+} est souvent utilisé malgré son énergie d'ionisation supérieure à celle de Nd^{3+}). Il faut noter que les concentrations optimales en co-dopants et en activateurs sont très précises.

La synthèse préalable du luminophore sous air avant un recuit sous atmosphère réductrice permet dans les phases au strontium d'augmenter légèrement le nombre d'ions Eu^{3+} , et donc le pouvoir attracteur de Eu^{2+} (à côté duquel il se place). La réduction postérieure de Eu^{3+} semble difficile dans les phases au calcium.

Une légère sous-stœchiométrie cationique permet de s'assurer que le nombre global de lacunes est suffisant dans le luminophore.

La synthèse par voie solide donne lieu à une meilleure phosphorescence que la synthèse par chimie douce ¹⁵⁶, car il existe plus de lacunes anioniques, et car la grande température d'élaboration permet une meilleure migration des lacunes vers Eu^{2+} . Cette migration est d'autant plus favorisée que la température et la durée de chauffage sont élevées.

On peut noter qu'il est inutile de rajouter des lacunes anioniques *a posteriori*, car seules les lacunes proches de Eu^{2+} servent de pièges. Ainsi, la nitruration postérieure des échantillons réalisée par Franck Tessier à Rennes n'améliore pas la phosphorescence. Il en est de même du bombardement électronique réalisé à Polytechnique avec l'aide de Bruno Boizot, et du bombardement ionique réalisé au cours de deux campagne d'irradiation au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à Caen avec l'aide de Serge Bouffard (fluences de 10^7 à 10^{13} ions $^{13}\text{C}/\text{cm}^2$).

Une nitruration du luminophore pendant sa synthèse paraît également inutile, dans la mesure où le nombre de lacunes anioniques global semble suffisant seulement avec une non-stœchiométrie en alcalino-terreux.

Taille des particules

Les tailles de particules des échantillons commerciaux $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},\text{B}^{3+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$ et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ de Nichia sont respectivement de 24.9, 33.1, 17 et 12.4 μm . Il est difficile de déterminer l'influence de la taille des particules sur la phosphorescence, dans la mesure où les conditions de synthèse permettant de la modifier changent également d'autres paramètres, comme la migration des lacunes par exemple. On peut cependant émettre deux idées.

Les lacunes anioniques étant des défauts de volume, leur nombre peut devenir trop faible dans les nano-particules.

Une trop grande taille de particules, et donc une faible surface spécifique, peut parallèlement être problématique. Les courbes TL d'un même luminophore réalisées à six mois d'intervalle (*Figure III.31*) semblent montrer que les pièges les plus profonds, souvent utiles à la phosphorescence, ont disparu avec le temps (la masse de produit analysée n'a pas changée et l'existence du phénomène pour

plusieurs matériaux confirme qu'il n'est pas dû à un mauvais contact entre l'échantillon et l'appareil). Cependant, le stockage des échantillons à température ambiante ne permet normalement pas une migration des défauts, et il a de toute façon été vu que la migration naturelle des lacunes est dirigée vers Eu^{2+} . Si le phénomène n'est pas imputable aux pièges, c'est que les activateurs ont été rendus inopérants, probablement par l'oxydation de la surface des particules. Ceci sous-entend que les pièges profonds sont ceux situés vers la surface des grains. Cette conclusion est cohérente avec le fait que les défauts ont tendance à être expulsés vers la périphérie de la particule, où ils s'agglomèrent pour former des défauts complexes, et ainsi des pièges profonds. Elle est également cohérente avec l'observation d'une plus longue phosphorescence avec une énergie d'excitation plus grande (comme dans $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ²⁶), i.e. lorsque le rayonnement incident pénètre peu et excite principalement les activateurs proches de la surface. La baisse du nombre de pièges profonds avec la diminution de la surface spécifique peut donc s'avérer problématique si ceux-ci sont utiles à la phosphorescence.

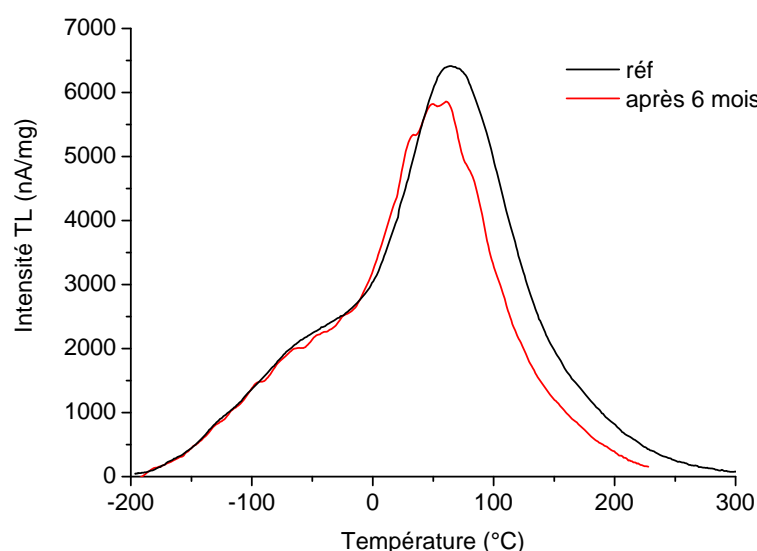


Figure III.31 : Courbes TL ($\lambda_{exc}=254\text{nm}/5'$ - $\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$) de $(\text{Ca}_{0.98}\text{Mg}_{0.02})_{0.958}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}\text{Pr}^{3+}_{0.012}$.

L'oxydation des activateurs pouvant être problématique, une encapsulation peut être intéressante. Un enrobage de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{B}^{3+}$ par SiO_2 a déjà été réalisé pour réduire la vulnérabilité chimique du produit ¹⁵⁷.

Conclusions du chapitre III

Des synthèses exploratoires ont permis de mettre en évidence de nouveaux composés phosphorescents : $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}\text{:Eu}^{2+}$, et surtout $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Une recherche raisonnée de nouveaux matériaux peut cependant désormais être envisagée.

Le centre luminescent le plus intéressant est Eu^{2+} , car son absorption est intense, et car il permet d'obtenir naturellement un nombre de pièges élevé, en raison de sa très faible énergie d'ionisation, et donc de sa propension à attirer les lacunes anioniques.

Les matrices doivent préférentiellement contenir du calcium ou du magnésium, pour augmenter la différence d'énergie d'ionisation entre Eu^{2+} et son environnement cationique, et donc le pouvoir attracteur du centre luminescent et ainsi le nombre de pièges. Cependant, des substitutions par du strontium ou du baryum peuvent être nécessaires pour optimiser la visibilité de l'émission (longueur d'onde proche de 555 nm) et la profondeur de piège (associée à l'énergie d'émission de Eu^{2+}).

Les co-dopants Nd^{3+} , Dy^{3+} , et éventuellement Pr^{3+} , permettent dans les matrices au calcium et au strontium d'amplifier l'influence de Eu^{2+} sur les lacunes, à savoir les attirer près de l'activateur et les stabiliser. Les concentrations en Ln^{3+} et Eu^{2+} doivent être précisément optimisées.

Le co-dopage par B^{3+} permet d'augmenter légèrement la profondeur de pièges.

Une sous-stœchiométrie cationique permet de s'assurer que le nombre global de lacunes anioniques dans la matrice est suffisant.

Une température et une durée de chauffage élevées permettent d'augmenter le nombre de pièges, par une meilleure migration des lacunes vers Eu^{2+} . La synthèse préalable du luminophore sous air avant un recuit sous atmosphère réductrice permet également d'augmenter le nombre de pièges (sauf pour les phases au calcium), par une augmentation du nombre d'ions Eu^{3+} jouant le rôle des co-dopants Ln^{3+} .

Sans présager des conditions de synthèse, la taille des particules doit être assez élevée pour ne pas restreindre le nombre de défauts de volume que sont les lacunes, mais assez faible pour que le nombre d'activateurs proches de la surface (associés à des pièges profonds) soit important. L'oxydation des particules doit nécessairement être empêchée par une encapsulation.

La phosphorescence de la famille de luminophores $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ peut ainsi être optimisée jusqu'à un temps d'émission de l'ordre de 2 à 3 heures, avec les paramètres suivants :

- co-dopant Pr^{3+} ,
- contre-cation 2% Mg / 78% Ca / 20% Sr,
- concentrations en Eu^{2+} et Pr^{3+} de l'ordre de 3% et 1.2% atomiques,

- co-dopant B^{3+} à 1.5% atomique,
- sous-stœchiométrie en alcalino-terreux de 5% atomique.

Contrairement à ce qui est répertorié dans la littérature, une étude par RMN MAS de ^{27}Al et ^{29}Si montre que les phases synthétique basse température $MAl_2Si_2O_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) sont totalement ordonnées sur les sites Al/Si.

Références

-
- ¹⁴³ R. McCauley, *J. Mater. Sc.*, 35 (2000) 3939
- ¹⁴⁴ S. Hong, J. Young, P. Yu, R. Kirkpatrick, *J. Mater. Res.*, 14(5) (1999) 1828
- ¹⁴⁵ D. Griffen, P. Ribbe, *Am. Miner.*, 61 (1976) 414
- ¹⁴⁶ G. Chiari, M. Calleri, E. Bruno, P. Ribbe, *Am. Miner.*, 60 (1975) 111
- ¹⁴⁷ R. Angel, M. Carpenter, L. Finger, *Am. Miner.*, 75 (1990) 150
- ¹⁴⁸ W. Loewenstein, M. Loewenstein, *Am. Miner.*, 39 (1954) 92
- ¹⁴⁹ P. Benna, M. Tribaudino, E. Bruno, *Phys. Chem. Miner.*, 22(6) (1995) 343
- ¹⁵⁰ J. Wainwright, J. Starkey, *Z. Kristallogr.*, 133 (1971) 75
- ¹⁵¹ F. Larsen, I. Farnan, *J. Phys. Chem. B*, 108(28) (2004) 9764
- ¹⁵² N. Clayden, S. Esposito, C. Ferone, M. Pansini, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 1681
- ¹⁵³ I. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41 (1985) 244
- ¹⁵⁴ K. MacKenzie, M. Smith, *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*, Pergamon, New York, 2002
- ¹⁵⁵ T. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 118(6) (1971) 1009
- ¹⁵⁶ Y. Lin, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Tang, Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 103
- ¹⁵⁷ J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, T. Wang, *Mater. Sc. Forum*, 423 (2003) 147

Conclusion générale

La présence de niveaux discrets dans la bande interdite des luminophores peut conduire à un étalement dans le temps de la luminescence, avec un piégeage des électrons et/ou des trous formés lors de l'excitation UV. La **profondeur du piège**, liée à l'énergie nécessaire pour dépiéger les charges, est définie par rapport aux bandes dans le cas d'un piégeage délocalisé (avec migration des charges dans les bandes sur plusieurs distances interatomiques), et par rapport au niveau excité de l'activateur dans le cas d'un piégeage localisé. Une profondeur de piège de l'ordre de 0.7 eV permet un dépiégeage très progressif des charges grâce à l'énergie thermique à température ambiante, et peut donc donner lieu à une phosphorescence de plusieurs heures. Une profondeur de l'ordre de 0.5 eV accélère légèrement le dépiégeage, et la phosphorescence est alors moins longue mais plus intense. Une profondeur inférieure à 0.2 eV conduit à un temps de fluorescence avec un mécanisme de phosphorescence. Une profondeur de l'ordre de 1.5-2 eV dans les scintillateurs nécessite un chauffage ou un laser pour dépiéger les charges.

Les principaux paramètres influant sur les propriétés de phosphorescence sont la profondeur des pièges, la température, la concentration en activateurs et en pièges, le temps d'excitation, la longueur d'onde d'émission et la taille des particules. Le grand nombre de composés phosphorescents connus à ce jour donne à penser que la profondeur de pièges optimale a été atteinte, et que le principal paramètre à optimiser est la **concentration des pièges**.

Aucun des mécanismes de phosphorescence proposés dans la littérature n'a été réellement prouvé, ce qui est la cause et la conséquence d'une absence totale de rationalisation du phénomène. Pourtant, une analyse poussée de l'ensemble des expériences répertoriées dans la littérature, des mesures complémentaires, et l'établissement d'un nouveau modèle sur l'agglomération et la stabilisation des défauts, permettent d'atteindre un **degré de compréhension très élevé**. La discussion sur les différents processus susceptibles d'exister au cours des phénomènes de piégeage-dépiégeage, ainsi que sur les mécanismes généraux de phosphorescence (et plus particulièrement dans $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ et $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$), reste probablement à compléter, mais elle permet d'ores et déjà d'expliquer quasiment toutes les observations faites sur le phénomène. Une conséquence importante est l'établissement d'une approche prédictive de la synthèse de nouveaux matériaux phosphorescents. Par ailleurs, le modèle proposé semble pouvoir apporter des éclaircissements primordiaux dans de nombreux domaines, comme en fluorescence par exemple.

Ce **nouveau modèle** permet d'étendre la compréhension des processus d'agglomération de défauts déficitaires et excédentaires en électrons à tous les défauts. Il s'appuie pour cela sur l'énergie

d'ionisation des ions, liée à leur propension à polariser leur nuage électronique. Le modèle postule que la différence d'énergie d'ionisation entre les ions de la matrice et chaque défaut rend compte d'un *pseudo-déficit* ou *pseudo-excédent* d'électrons perçu par les autres défauts. Les règles d'attraction (et de stabilisation dans le cas des lacunes) sont alors les mêmes que celles définies pour les défauts déficitaires et excédentaires en électrons.

Le **mécanisme de phosphorescence** dépend principalement de la nature de l'activateur. Les centres luminescents Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , Cu^+ et Mn^{2+} existant sous une forme oxydée, le piégeage d'un de leurs électrons est réalisé par des lacunes anioniques. La phosphorescence de Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} et Pr^{3+} est plus précisément due à un piégeage localisé, en raison de l'excitation de l'électron vers les orbitales 5d. La phosphorescence de Cu^+ et Mn^{2+} est elle due plus précisément à un piégeage délocalisé, en raison de l'extension spatiale des orbitales d où s'effectue la recombinaison radiative. La notion de localisation est probablement à redéfinir dans chaque cas, en fonction de l'extension spatiale des orbitales d. Les centres luminescents Eu^{3+} , Tm^{3+} et Sm^{3+} existant sous une forme réduite, le piégeage d'un de leurs trous est réalisé par des lacunes cationiques.

Le mécanisme de phosphorescence proposé ici pour **$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$** contredit tous ceux exposés dans la littérature, trompés par l'existence d'une transition radiative autre que la transition $5d \rightarrow 4f$ de Eu^{2+} , mettant en jeu un piégeage de trous. L'attribution probable de cette seconde émission à un transfert de charge entre la bv et Eu^{3+} contredit par ailleurs l'assignation proposée par Poort *et al.*

Le mécanisme de phosphorescence proposé ici pour **ZnS:Cu^+** confirme ce qui était suspecté, mais la discussion sur le rôle du co-dopant Co^{2+} (à savoir la stabilisation des lacunes $\text{V}_s^{\circ\circ}$ qu'il attire, et donc l'augmentation de la profondeur de piège) est, elle, nouvelle. De la même façon, l'attribution des émissions G-Cu et R-Cu à des transitions depuis les lacunes anioniques vers Cu est inédite.

La **meilleure phosphorescence** devrait être obtenue avec les éléments qui suivent.

Le centre luminescent le plus intéressant est Eu^{2+} , car son absorption est intense, et car il permet d'obtenir naturellement un nombre de pièges élevé, en raison de sa très faible énergie d'ionisation, et donc de sa propension à attirer les lacunes anioniques.

Les matrices doivent préférentiellement contenir du calcium ou du magnésium, pour augmenter la différence d'énergie d'ionisation entre Eu^{2+} et son environnement cationique, et donc le pouvoir attracteur du centre luminescent et ainsi le nombre de pièges. Cependant, des substitutions par du strontium ou du baryum peuvent être nécessaires pour optimiser la visibilité de l'émission (longueur d'onde proche de 555 nm) et la profondeur de piège (associée à l'énergie d'émission de Eu^{2+}).

Les co-dopants Nd^{3+} , Dy^{3+} , et éventuellement Pr^{3+} , permettent dans les matrices au calcium et au strontium d'amplifier l'influence de Eu^{2+} sur les lacunes, à savoir les attirer près de l'activateur et les stabiliser. Les concentrations en Ln^{3+} et Eu^{2+} doivent être précisément optimisées.

Le co-dopage par B^{3+} permet d'augmenter légèrement la profondeur de pièges.

Une sous-stœchiométrie cationique permet de s'assurer que le nombre global de lacunes anioniques dans la matrice est suffisant.

Une température et une durée de chauffage élevées permettent d'augmenter le nombre de pièges, par une meilleure migration des lacunes vers Eu^{2+} . La synthèse préalable du luminophore sous air avant un recuit sous atmosphère réductrice permet également d'augmenter le nombre de pièges (sauf pour les phases au calcium), par une augmentation du nombre d'ions Eu^{3+} jouant le rôle des co-dopants Ln^{3+} .

Sans présager des conditions de synthèse, la taille des particules doit être assez élevée pour ne pas restreindre le nombre de défauts de volume que sont les lacunes, mais assez faible pour que le nombre d'activateurs proches de la surface (associés à des pièges profonds) soit important. L'oxydation des particules doit nécessairement être empêchée par une encapsulation.

Sans disposer de toutes ces éléments, des synthèses exploratoires ont permis de mettre en évidence de nouveaux matériaux phosphorescents : $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}\text{:Eu}^{2+}$, et surtout $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). L'optimisation de la phosphorescence de cette dernière famille de composés a conduit à la formulation $(\text{Ca}_{0.78}\text{Sr}_{0.20}\text{Mg}_{0.02})_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}_{0.03}\text{Pr}^{3+}_{0.012}\text{B}^{3+}_{0.03}$, dont l'émission quasiment blanche pendant 2 à 3 heures a fait l'objet d'un brevet. Contrairement à ce qui est répertorié dans la littérature, une étude par RMN MAS de ^{27}Al et ^{29}Si montre que les phases synthétique basse température $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) sont totalement ordonnées sur les sites Al/Si.

Les **perspectives de recherche** inspirées par cette thèse sont extrêmement nombreuses. Outre l'optimisation des propriétés de phosphorescence des luminophores découverts (via les conditions de synthèse pour $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$), une recherche raisonnée de nouveaux matériaux phosphorescents peut tout d'abord être menée ($\text{Ca}_{20}\text{Mg}_3\text{Al}_{26}\text{Si}_3\text{O}_{68}\text{:Eu}^{2+}\dots$). Des synthèses par chimie combinatoire sont toujours à envisager, mais les précurseurs ne sont dorénavant plus choisis au hasard (Ca, Mg, Dy, Nd, Pr, B). La compréhension des paramètres régissant le phénomène laisse désormais espérer de pouvoir trouver un composé plus performant que ceux existants.

De nombreuses expériences restent à mener pour démontrer définitivement les mécanismes de fluorescence et de phosphorescence proposés (et déjà partiellement prouvés) dans ce rapport :

- mesures de thermoluminescence, pour confirmer l'influence des concentrations en dopants par exemple,
- mesures RPE, pour suivre pendant l'irradiation UV et la phosphorescence les concentrations des dopants mis en cause dans les mécanismes ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}\text{:Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}\dots$),
- mise en évidence des agglomération de défauts...

De la même manière, un énorme travail expérimental et théorique (via des calculs de structure électronique) reste à mener pour démontrer le nouveau modèle proposé. Ses implications dans d'autres domaines que la phosphorescence (en fluorescence notamment) doivent par ailleurs être envisagées.

Annexes

	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
taux d'occupation M	0.935(7)	0.985(3)	0.96(2)
symétrie	monoclinique	monoclinique	triclinique
groupe d'espace	I2/c	I2/c	P-1
<i>paramètres de maille</i>			
a (Å)	8.6388(1)	8.3923(3)	8.1818(2)
b (Å)	13.0471(2)	12.9690(4)	12.8691(4)
c (Å)	14.4069(2)	14.2605(4)	14.1662(4)
α (°)			93.141(2)
β (°)	115.089(1)	115.332(2)	115.765(1)
γ (°)			91.222(1)
V (Å ³)	1470.61(5)	1402.85(11)	1339.60(10)
<i>paramètres de profil</i>			
GU	133(5)	270(24)	260(20)
GV	-102(5)	-128(17)	-185(17)
GW	36(1)	41(3)	64(3)
LX	6.84(8)	10.98(16)	10.98(16)
terme d'asymétrie	0.033(3)	0.047(5)	-0.037(7)
de Berar et Baldinozzi			
paramètre d'absorption	0.015	0.75	0.9
facteurs de confiance	R _p = 0.0176	R _p = 0.0139	R _p = 0.0123
	R _{wp} = 0.0238	R _{wp} = 0.0200	R _{wp} = 0.0162
	χ ² = 6.61	χ ² = 10.33	χ ² = 3.55

Annexe 1 : Paramètres d'affinement de BaAl₂Si₂O₈ et SrAl₂Si₂O₈ celsian et CaAl₂Si₂O₈ anorthite.

atome	position Wyckoff	x	y	z	U _{iso} (Å ²)
Ba1	8f	0.28294(11)	-0.0001(5)	0.06523(7)	0.0068(3)
Al/Si1	8f	0.0048(18)	0.1826(12)	0.1135(12)	0.0115(7)
Al/Si2	8f	0.0120(19)	0.1819(13)	0.6114(12)	0.0115
Al/Si3	8f	0.7069(16)	0.1215(11)	0.1687(9)	0.0115
Al/Si4	8f	0.7031(16)	0.1157(10)	0.6783(9)	0.0115
O1	8f	0.011(3)	0.1397(4)	0.0081(18)	0.0026(9)
O2	8f	0.6177(7)	-0.004(3)	0.1429(4)	0.0026
O3	8f	0.838(2)	0.1337(14)	0.1155(15)	0.0026
O4	8f	0.814(2)	0.1412(14)	0.6085(14)	0.0026
O5	8f	0.0158(19)	0.3093(13)	0.1342(11)	0.0026
O6	8f	0.032(2)	0.3139(13)	0.6185(11)	0.0026
O7	8f	0.189(3)	0.1324(14)	0.1927(16)	0.0026
O8	8f	0.191(3)	0.1207(14)	0.7036(16)	0.0026

Annexe 2 : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotropique de BaAl₂Si₂O₈ celsian.

La phosphorescence est une émission lumineuse perdurant après l'arrêt de l'excitation, due à un piégeage par des défauts de la matrice des porteurs de charges formés durant l'excitation, puis à leur dépiégeage progressif avec l'énergie thermique à température ambiante, suivi de leur recombinaison radiative.

Le premier objectif de la thèse était la compréhension des mécanismes de phosphorescence, jusqu'alors inconnus. La phosphorescence du matériau le plus ancien, $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$, est due au piégeage d'électrons sur des lacunes de soufre distantes de l'activateur Cu^+ . La luminescence est associée à la recombinaison radiative depuis la bande de conduction (bleu) ou une lacune anionique plus ou moins proche de Cu^+ (vert, rouge) vers les orbitales 3d de Cu^+ . La phosphorescence du matériau le plus performant, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$, est due au piégeage d'électrons sur des lacunes d'oxygène proches de l'activateur Eu^{2+} . La seconde émission observable à basse température est due à un transfert de charge entre les ions Eu^{3+} résiduels et O^{2-} , et est associée à un piégeage de trous. Des règles générales sont dégagées pour le piégeage dans tous les matériaux phosphorescents : lacunes anioniques proches des activateurs pour Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} et Pr^{3+} , lacunes anioniques éloignées des activateurs pour Cu^+ et Mn^{2+} , lacunes cationiques pour les activateurs Eu^{3+} , Tm^{3+} et Sm^{3+} .

Un nouveau modèle est établi sur l'agglomération et la stabilisation des défauts quel que soit le défaut de charge qu'ils induisent, avec des comparaisons d'énergies d'ionisation. Ce modèle permet une approche prédictive de la synthèse de nouveaux matériaux phosphorescents, ainsi qu'une approche raisonnée de l'optimisation de la fluorescence de certains luminophores.

Le second objectif de la thèse était la découverte de nouveaux matériaux phosphorescents. Plusieurs matrices dopées par Eu^{2+} ont été trouvées phosphorescentes, parmi lesquelles principalement $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ (brevetée par Rhodia Electronics and Catalysis et le CNRS), émettant pendant quelques heures avec une nouvelle couleur bleu très clair.

Mots clés : luminescence, phosphorescence, fluorescence, mécanismes, piégeage, défauts, agglomération, aluminosilicates, europium, thermoluminescence, calculs DFT

Discipline : Science des matériaux

Phosphorescence : mechanisms and new materials

Phosphorescence is a light emission persisting after the removal of excitation, due to a trapping by defects of the matrix of the charge carriers formed during excitation, then to their progressive detrapping thanks to the thermal energy at ambient temperature, followed by their radiative recombination.

The first objective of the thesis was the understanding of phosphorescence mechanisms, up to now unknown. The phosphorescence of the oldest material, $\text{ZnS:Cu}^+, \text{Co}^{2+}$, is due to the trapping of electrons on sulfur vacancies far away from the Cu^+ activator. Luminescence is associated with the radiative recombination from the conduction band (blue) or an anion vacancy more or less near to Cu^+ (green, red) towards the 3d orbitals of Cu^+ . The phosphorescence of the most outstanding material, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$, is due to the trapping of electrons on oxygen vacancies close to the Eu^{2+} activator. The second emission observable at low temperature is due to a charge transfer between the Eu^{3+} residual ions and O^{2-} , and is associated with a hole trapping. General rules are drawn for the trapping in all phosphorescent materials : anion vacancies close to the activators for Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} et Pr^{3+} , anion vacancies far away from the activators for Cu^+ et Mn^{2+} , cation vacancies for the Eu^{3+} , Tm^{3+} et Sm^{3+} activators.

A new model is established for the agglomeration and the stabilization of defects whatever the charge defect they induce, with comparisons of ionization energies. This model allows a predictive approach for the synthesis of new phosphorescent materials, as well as a reasoned approach for the optimization of fluorescence in some phosphors.

The second objective of the thesis was the discovery of new phosphorescent materials. Several matrices doped by Eu^{2+} were found phosphorescent, among which mainly $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ (patented by Rhodia Electronics and Catalysis and CNRS), emitting during several hours with a new very clear blue color.

